



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0084290
(43) 공개일자 2025년06월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08C 19/25 (2006.01) C08C 19/22 (2006.01)
C08F 236/06 (2006.01) C08F 236/10 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08C 19/25 (2013.01)
C08C 19/22 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2025-7015039
(22) 출원일자(국제) 2024년04월25일
심사청구일자 2025년05월08일

(85) 번역문제출일자 2025년05월08일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2024/016246
(87) 국제공개번호 WO 2024/225378
국제공개일자 2024년10월31일

(30) 우선권주장
JP-P-2023-072838 2023년04월27일 일본(JP)

(71) 출원인
아사히 가세이 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 치요다쿠 유라쿠쵸 1쵸메 1방 2고

(72) 발명자
우시오, 다카아키
일본 1000006 도쿄도 치요다쿠 유라쿠쵸 1쵸메 1방 2고 아사히 가세이 가부시키가이샤 내
하시즈메, 유타
일본 1000006 도쿄도 치요다쿠 유라쿠쵸 1쵸메 1방 2고 아사히 가세이 가부시키가이샤 내
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
한상욱, 신수범, 이석재

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 공액 디엔계 중합체, 공액 디엔계 중합체의 제조 방법

(57) 요약

공액 디엔계 중합체 중의 마이크로 구조에서 유래되는 추정 유리 전이 온도(추정 Tg)가 -72℃ 이상 -45℃ 이하이고, 시차 주사 열량 측정법(DSC)의 측정에 의한 유리 전이 온도(Tg)를 하나만 갖고, 상기 유리 전이 온도(Tg)의 보외 유리 전이 개시 온도와 보외 유리 전이 종료 온도의 차가 15℃ 이상 35℃ 이하인, 공액 디엔계 중합체.

(52) CPC특허분류

C08F 236/06 (2013.01)

C08F 236/10 (2013.01)

(72) 발명자

달라바코, 다비데

이탈리아 20126 밀라노 비알레 피에로 에 알베르토
피렐리 25 피렐리 타이어 에스.피.에이. 내

루비노, 루치아 리타

이탈리아 20126 밀라노 비알레 피에로 에 알베르토
피렐리 25 피렐리 타이어 에스.피.에이. 내

명세서

청구범위

청구항 1

공액 디엔계 중합체 중의 마이크로 구조에서 유래되는 추정 유리 전이 온도(추정 Tg)가 -72°C 이상 -45°C 이하이고,

시차 주사 열량 측정법(DSC)의 측정에 의한 유리 전이 온도(Tg)를 하나만 갖고,

상기 유리 전이 온도(Tg)의 보외 유리 전이 개시 온도와 보외 유리 전이 종료 온도의 차가 15°C 이상 35°C 이하인,

공액 디엔계 중합체.

청구항 2

제1항에 있어서, 방향족 비닐 단량체 단위를 포함하지 않는 제1 중합체 세그먼트와, 방향족 비닐 단량체 단위를 포함하는 제2 중합체 세그먼트를 갖고,

상기 제1 중합체 세그먼트에 있어서의 결합 공액 디엔 중의 비닐 결합량 $Y_1(\text{mol}\%)$ 이 하기 식 (2)를 만족시키고,

$$10 \leq Y_1 \leq 45 \quad \dots (2)$$

상기 제2 중합체 세그먼트의 마이크로 구조에서 유래되는 추정 유리 전이 온도(추정 Tg)가 -45°C 보다 높고 -5°C 이하인,

공액 디엔계 중합체.

청구항 3

제1항에 있어서, 중량 평균 분자량 Mw와 수 평균 분자량 Mn의 비 Mw/Mn인 분자량 분포가, 1.7 이상 2.5 이하인,

공액 디엔계 중합체.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 제1 중합체 세그먼트의 세그먼트 비율이 20질량% 이상 80질량% 이하인,

공액 디엔계 중합체.

청구항 5

제1항에 있어서, 중량 평균 분자량이 30만 이상 135만 이하인,

공액 디엔계 중합체.

청구항 6

제1항에 있어서, 질소 원자를 함유하는,

공액 디엔계 중합체.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 공액 디엔 공중합체의 변성률이 70% 이상인,

공액 디엔계 중합체.

청구항 8

제2항에 기재된 공액 디엔계 중합체의 제조 방법이며,

2기 이상의 연속 반응기를 사용하고,

공액 디엔 화합물, 중합 개시제 및 극성 물질을, 상기 연속 반응기에 추가하여 연속적으로 공액 디엔계 중합체의 제1 중합체 세그먼트를 형성하는 제1 중합 공정 (P1)과,

방향족 비닐 화합물 및 극성 물질을, 상기 연속 반응기에 추가하여 상기 제1 중합체 세그먼트의 단부에 제2 중합체 세그먼트를 형성하는 제2 중합 공정 (P2)

를 갖는,

공액 디엔계 중합체의 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 제2 중합체 공정 (P2)의 후에, 상기 공액 디엔계 중합체에 커플링제를 반응시키는 커플링 공정 (P3)을 더 갖는,

공액 디엔계 중합체의 제조 방법.

청구항 10

제8항에 있어서, 공액 디엔 화합물 및 방향족 비닐 화합물의 첨가 총량에 대한, 상기 제1 중합 공정 (P1)에서 첨가하는 공액 디엔 화합물의 질량 비율이, 20질량% 이상 80질량% 이하인,

공액 디엔계 중합체의 제조 방법.

청구항 11

제8항에 있어서, 상기 제1 중합 공정 (P1)의 중합 반응률이, 75% 이상 95% 이하인,

공액 디엔계 중합체의 제조 방법.

청구항 12

제8항에 있어서, 상기 제2 중합 공정 (P2)에 있어서의, 방향족 비닐 화합물의 첨가량의 질량 비율이, 공액 디엔 화합물의 첨가량에 대하여, 0.15 이상 0.70 이하인,

공액 디엔계 중합체의 제조 방법.

청구항 13

제8항에 있어서, 상기 제2 중합 공정 (P2)에 있어서, 상기 제1 중합 공정 (P1)에 있어서의 극성 물질의 첨가량보다도 많은 양의 극성 물질을 첨가하는,

공액 디엔계 중합체의 제조 방법.

청구항 14

제9항에 있어서, 상기 커플링제가 아미노알콕시실란 화합물인,

공액 디엔계 중합체의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 공액 디엔계 중합체, 공액 디엔계 중합체의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 자동차의 타이어 트레드에 요구되는 기본적인 기능으로서, 노면 상의 제동성이 있다. 근년의 기후 변동에 수반하여, 급한 강우에 의해 노면이 젖는 경우도 있으면, 급한 강설에 의해 노면이 빙설면으로 변화하기도 한다. 이러한 환경 하에서는, 마른 노면 상뿐만 아니라, 빙설면 상이나 젖은 노면 상에서도 우수한 제동 성능을 갖는

타이어 트레드에 사용되는 고무 재료가 요구되고 있다.

- [0003] 일반적으로 젖은 노면 상에 있어서의 제동성을 발현하는 고무의 요구 특성인 웨트 그립 성능과, 설상에 있어서의 제동성을 발현하는 고무의 요구 특성인 저온 성능과는 상반하고 있고, 한쪽의 성능의 개선은, 다른 쪽의 성능의 악화를 야기하는 경향이 있다. 타이어 트레드 고무에는, 이들의 특성의 상반 해소가 요구되고 있다.
- [0004] 또한, 종래부터, 저온 성능의 향상을 위하여, 저온 하에서의 탄성률을 저감화하고, 설상 노면으로의 트레드 고무의 높은 추종성을 확보하는 고무 조성물이 알려져 있고, 고무 조성물의 유리 전이 온도를 낮게 하기 위해서, 고무 재료의 유리 전이 온도를 저하시키는 기술이 제안되고 있다.
- [0005] 한편으로, 웨트 그립 성능의 향상을 위하여, 고무 조성물의 유리 전이 온도를 높게 하는 방법이 알려져 있고, 고무 조성물의 유리 전이 온도를 높게 하기 위해서, 고무 재료의 유리 전이 온도를 높게 하게 하는 기술이 제안되어 있다.
- [0006] 예를 들어, 특허문헌 1에는, 아미노기를 함유하는 알콕시실란류를 공액 디엔계 중합체 활성 말단에 반응시켜서 얻어지는 유리 전이 온도가 낮은 변성 공액 디엔계 중합체와 실리카를 함유하는 고무 조성물이 개시되어 있고, 저온 성능을 개선하는 기술이 제안되어 있다.
- [0007] 또한, 특허문헌 2에는, 유리 전이 온도가 높은 공액 디엔계 중합체와 실리카를 함유하는 고무 조성물이 개시되어 있고, 웨트 그립 성능을 개선하는 기술이 제안되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2021/005295호
(특허문헌 0002) 일본 특허 제3438317호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 유럽 등에서는, 올 시즌 사용할 수 있는 전천후형 타이어의 인기가 높아지고 있다고 말해지고 있고, 폭넓은 온도대에서 웨트 그립 성능을 높인 고무 조성물이 요구되고 있다.
- [0010] 그러나, 본 발명자들이, 특허문헌 1 내지 2에 개시되어 있는 종래의 고무 조성물을 상세하게 검토한 바, 종래의 고무 조성물은, 그 가황물의 웨트 그립 성능과 저온 성능의 밸런스를 개량할 여지가 있다고 하는 문제점을 갖고 있는 것을 알 수 있었다.
- [0011] 즉, 공액 디엔계 중합체를 포함하는 고무 조성물은, 그 가황물의 웨트 그립 성능을 향상시키면서, 저온 하에서의 유연성을 저하시키지 않고, 빙설면 상에서도 우수한 제동 성능을 갖는 것이 요구된다.
- [0012] 그래서 본 발명에 있어서는, 웨트 그립 성능, 저온 성능이 우수한 타이어가 얻어지는, 공액 디엔계 중합체 및 상기 공액 디엔계 중합체의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명자들이 상술한 과제를 해결하기 위하여 예의 검토한 결과, 유리 전이 온도에 대하여 소정의 물성을 갖는 것으로 함으로써, 가황물로 한 경우에, 웨트 그립 성능과 저온 성능을 양립시킬 수 있는 것을 알아내고, 본 발명을 완성시키기에 이르렀다.
- [0014] 즉 본 발명은 이하와 같다.
- [0015] [1]
- [0016] 공액 디엔계 중합체 중의 마이크로 구조에서 유래되는 추정 유리 전이 온도(추정 Tg)가 -72℃ 이상 -45℃ 이하이고,

- [0017] 시차 주사 열량 측정법(DSC)의 측정에 의한 유리 전이 온도(Tg)를 하나만 갖고,
- [0018] 상기 유리 전이 온도(Tg)의 보외 유리 전이 개시 온도와 보외 유리 전이 종료 온도의 차가 15℃ 이상 35℃ 이하인, 공액 디엔계 중합체.
- [0019] [2]
- [0020] 방향족 비닐 단량체 단위를 포함하지 않는 제1 중합체 세그먼트와, 방향족 비닐 단량체 단위를 포함하는 제2 중합체 세그먼트를 갖고,
- [0021] 상기 제1 중합체 세그먼트에 있어서의 결합 공액 디엔 중의 비닐 결합량 $Y_1(\text{mol}\%)$ 이 하기 식 (2)를 만족시키고,
- [0022] $10 \leq Y_1 \leq 45 \dots (2)$
- [0023] 상기 제2 중합체 세그먼트의 마이크로 구조에서 유래되는 추정 유리 전이 온도(추정 Tg)가 -45℃보다 높고 -5℃ 이하인, 상기 [1]에 기재된 공액 디엔계 중합체.
- [0024] [3]
- [0025] 중량 평균 분자량 Mw와 수 평균 분자량 Mn의 비 Mw/Mn인 분자량 분포가, 1.7 이상 2.5 이하인, 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 공액 디엔계 중합체.
- [0026] [4]
- [0027] 상기 제1 중합체 세그먼트의 세그먼트 비율이 20질량% 이상 80질량% 이하인,
- [0028] 상기 [2] 또는 [3]에 기재된 공액 디엔계 중합체.
- [0029] [5]
- [0030] 중량 평균 분자량이 30만 이상 135만 이하인, 상기 [1] 내지 [4]의 어느 하나에 기재된 공액 디엔계 중합체.
- [0031] [6]
- [0032] 질소 원자를 함유하는, 상기 [1] 내지 [5]의 어느 하나에 기재된 공액 디엔계 중합체.
- [0033] [7]
- [0034] 상기 공액 디엔 공중합체의 변성률이 70% 이상인, 상기 [6]에 기재된 공액 디엔계 중합체.
- [0035] [8]
- [0036] 상기 [2] 내지 [7]의 어느 하나에 기재된 공액 디엔계 중합체의 제조 방법이며,
- [0037] 2기 이상의 연속 반응기를 사용하고,
- [0038] 공액 디엔 화합물, 중합 개시제 및 극성 물질을, 상기 연속 반응기에 추가하여 연속적으로 공액 디엔계 중합체의 제1 중합체 세그먼트를 형성하는 제1 중합 공정 (P1)과,
- [0039] 방향족 비닐 화합물 및 극성 물질을, 상기 연속 반응기에 추가하여 상기 제1 중합체 세그먼트의 단부에 제2 중합체 세그먼트를 형성하는 제2 중합 공정 (P2)
- [0040] 를 갖는,
- [0041] 공액 디엔계 중합체의 제조 방법.
- [0042] [9]
- [0043] 상기 제2 중합체 공정 (P2)의 후에, 상기 공액 디엔계 중합체에 커플링제를 반응시키는 커플링 공정 (P3)을 더 갖는, 상기 [8]에 기재된 공액 디엔계 중합체의 제조 방법.
- [0044] [10]
- [0045] 공액 디엔 화합물 및 방향족 비닐 화합물의 첨가 총량에 대한, 상기 제1 중합 공정 (P1)에서 첨가하는 공액 디

엔 화합물의 질량 비율이, 20질량% 이상 80질량% 이하인, 상기 [8] 또는 [9] 에 기재된 공액 디엔계 중합체의 제조 방법.

[0046] [11]

[0047] 상기 제1 중합 공정 (P1)의 중합 반응물이, 75% 이상 95% 이하인, 상기 [8] 내지 [10] 의 어느 하나에 기재된 공액 디엔계 중합체의 제조 방법.

[0048] [12]

[0049] 상기 제2 중합 공정 (P2)에 있어서의, 방향족 비닐 화합물의 첨가량의 질량 비율이, 공액 디엔 화합물의 첨가량에 대하여, 0.15 이상 0.70 이하인, 상기 [8] 내지 [11] 의 어느 하나에 기재된 공액 디엔계 중합체의 제조 방법.

[0050] [13]

[0051] 상기 제2 중합 공정 (P2)에 있어서, 상기 제1 중합 공정 (P1)에 있어서의 극성 물질의 첨가량보다도 많은 양의 극성 물질을 첨가하는, 상기 [8] 내지 [12] 의 어느 하나에 기재된 공액 디엔계 중합체의 제조 방법.

[0052] [14]

[0053] 상기 커플링제가 아미노알콕시실란 화합물인, 상기 [9] 내지 [13] 의 어느 하나에 기재된 공액 디엔계 중합체의 제조 방법.

발명의 효과

[0054] 본 발명에 따르면, 그 가황물이, 우수한 웨트 그립 성능과 저온 성능을 양립시키는 공액 디엔계 중합체를 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0055] 이하, 본 발명을 실시하기 위한 형태(이하, 「본 실시 형태」라고 한다.)에 대하여, 상세하게 설명한다.

[0056] 이하의 본 실시 형태는, 본 발명을 설명하기 위한 예시이고, 본 발명을 이하의 내용에 한정하는 취지가 아니다. 본 발명은, 그 요지의 범위 내에서 적절하게 변형하여 실시할 수 있다.

[0057] [공액 디엔 중합체]

[0058] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체는, 공액 디엔 단량체 단위와, 방향족 비닐 단량체 단위를 함유한다.

[0059] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체는, 상기 공액 디엔계 중합체 중의 마이크로 구조에서 유래되는 추정 유리 전이 온도(이하, 추정 Tg라고 기재하는 경우가 있다)가 -72℃ 이상 -45℃ 이하이다.

[0060] 추정 유리 전이 온도(추정 Tg)는, 후술하는 바와 같이, 공액 디엔계 중합체의 마이크로 구조에 유래한다.

[0061] 또한, 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체는, 시차 주사 열량 측정법(DSC)의 측정에 의한 유리 전이 온도(Tg)를 하나만 갖고, 상기 유리 전이 온도(Tg)의 보외 유리 전이 개시 온도와 보외 유리 전이 종료 온도의 차가 15℃ 이상 35℃ 이하이다.

[0062] 상기 구성에 의하면, 우수한 웨트 그립 성능과 저온 성능을 양립시키는 가황물이 얻어지는, 공액 디엔계 중합체가 된다.

[0063] (공액 디엔 화합물)

[0064] 공액 디엔 단량체 단위를 형성하는 공액 디엔 화합물로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 1,3-부타디엔, 이소프렌, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔, 3-메틸-1,3-펜타디엔, 1,3-헥사디엔 및 1,3-헵타디엔을 들 수 있다. 이들 중에서도, 공업적 입수의 용이함의 관점에서, 1,3-부타디엔 및 이소프렌이 바람직하다. 이들은 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0065] 공액 디엔 화합물은, 입수의 용이성·중합체 합성 시의 구조 제어의 용이성의 관점에서, 1,3-부타디엔 또는 이소프렌이 바람직하고, 1,3-부타디엔이 보다 바람직하다.

[0066] (방향족 비닐 화합물)

- [0067] 방향족 비닐 단량체 단위를 형성하는 방향족 비닐 화합물로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 스티렌, p-메틸스티렌, α-메틸스티렌, 비닐에틸벤젠, 비닐크실렌, 비닐나프탈렌 및 디페닐에틸렌을 들 수 있다. 이들 중에서도, 공업적 입수의 용이함의 관점에서, 스티렌이 바람직하다. 이들은 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0068] 방향족 비닐 화합물은, 입수의 용이성·중합체 합성 시의 구조 제어의 용이성의 관점에서 스티렌이 바람직하다.
- [0069] (마이크로 구조)
- [0070] 본 명세서 중에 있어서의 마이크로 구조란, 방향족 비닐 화합물 및 공액 디엔 화합물을 사용한 공액 디엔계 중합체 또는 후술하는 중합체 세그먼트에 있어서의, 이성체의 구별도 포함한 중합체의 조성이다.
- [0071] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체는, 스티렌과 부타디엔을 포함하는 공중합체의 질량이 공액 디엔계 중합체 전체의 질량에 대하여 70질량% 이상인 것이 바람직하고, 80질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 90질량% 이상인 것이 더욱 바람직하다.
- [0072] <결합 방향족 비닐 단량체 단위량(X_{a11})>
- [0073] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체의 추정 T_g 는, 상기 공액 디엔계 중합체의 마이크로 구조에서 유래되지만, 상기 마이크로 구조의 일례로서, 결합 방향족 비닐 단량체 단위량(X_{a11})을 들 수 있다.
- [0074] 본 명세서 중에 있어서의 결합 방향족 비닐 단량체 단위량(X_{a11})(질량%)이란, 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체의 총 질량에 대한 결합 방향족 비닐 단량체 단위의 질량 분율의 값이다.
- [0075] 여기서, 결합 방향족 비닐 단량체 단위량은, 공액 디엔계 중합체의 방향족 비닐 화합물에서 유래되는 부분(이하, 「결합 방향족 비닐 단량체 단위」 또는 「방향족 비닐 단량체 단위」라고 기재하는 경우가 있다.)이 갖는 페닐기의 자의 흡수를 측정함으로써 산출할 수 있다. 또한, 공액 디엔계 중합체가 결합 방향족 비닐 단량체 단위 및 결합 공액 디엔 단량체 단위를 포함하는 경우, 상기와 같이 하여 얻어지는 결합 방향족 비닐 단량체 단위량으로부터 결합 공액 디엔 단량체 단위량을 구할 수 있다. 구체적으로는, 후술하는 실시예에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다.
- [0076] <결합 공액 디엔 중의 비닐 결합량(Y_{a11})>
- [0077] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체의 추정 T_g 는, 상기 공액 디엔계 중합체의 마이크로 구조에서 유래되지만, 상기 마이크로 구조의 일례로서, 결합 공액 디엔 중의 비닐 결합량(Y_{a11})을 들 수 있다.
- [0078] 본 명세서 중에 있어서의 결합 공액 디엔 중의 비닐 결합량(Y_{a11})(mol%)이란, 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체에 포함되는 공액 디엔 화합물에서 유래되는 중합 단위에 대한 1,2-결합 단위의 몰 분율의 값(mol%)이다.
- [0079] 결합 공액 디엔 중의 비닐 결합량은, 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체가, 부타디엔과 스티렌의 공중합체인 경우에는, 햄프턴의 방법(R.R.Hampton, Analytical Chemistry, 21, 923(1949))에 의해, 결합 부타디엔 중의 비닐 결합량(1,2-결합량)을 구함으로써 얻어진다. 구체적으로는, 후술하는 실시예에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다.
- [0080] <결합 방향족 비닐 단량체 단위 블록의 함유량>
- [0081] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체는, 결합 방향족 비닐 단량체 단위가 4 이상 연속하고 있는 블록(이하, 결합 방향족 비닐 단량체 단위 블록이라고 기재하는 경우가 있다.)의 수가 적거나 또는 없는 것이 바람직하다.
- [0082] 결합 방향족 비닐 단량체 단위 블록이 적거나 또는 없음으로써, 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체는, 유리 전이 온도를 2개 이상 갖는 상태가 되기 어려워지는 경향이 있다.
- [0083] 공액 디엔계 중합체에 있어서의 결합 방향족 비닐 단량체 단위 블록의 함유량은, 상기 공액 디엔계 중합체가 부타디엔-스티렌 중합체의 경우, Kolthoff의 방법(I.M.KOLTHOFF, et al., J.Polym.Sci.1,429(1946))에 기재된 방법에 의해 공액 디엔계 중합체를 분해하고, 메탄올에 불용의 폴리스티렌양을 분석하는 공지된 방법에 의해 측정할 수 있다. 이러한 방법에 의해 측정되는 결합 방향족 비닐 단량체 단위 블록의 함유량은, 공액 디엔계 중합체의 총량에 대하여, 바람직하게는 1.0질량% 이하이고, 보다 바람직하게는 0.1질량% 이하이다. 공액 디엔 공중합체 중 및 후술하는 중합체 세그먼트에 결합 방향족 비닐 단량체 단위 블록을 포함하지 않음으로써, 본 실

시 형태의 공액 디엔계 중합체는 온도 변화에 대하여 연속적인 성질을 나타내는 경향이 있다. 이에 의해, 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체를 사용한 가황물이 폭넓은 온도 영역에서 연속적인 변화를 나타내고, 인장 강도가 우수한 것이 되는 경향이 있다.

[0084] (공액 디엔계 중합체의 유리 전이 온도의 추정하는 방법): 추정 유리 전이 온도(추정 Tg)

[0085] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체의 유리 전이 온도는, 하기 식 (1)의 2개 이상의 성분계로 확장된 고든·테일러식(Gordon, M.; Taylor, J. S. J. Appl. Chem. 1952, 2, 493.)을 사용하여 산출할 수 있다. 이 방법으로 산출된 값을 추정 유리 전이 온도(추정 Tg)라고 한다.

$$\text{추정 } Tg = \frac{\sum_i \left(\frac{\Delta\alpha_i w_i Tg_i}{\rho_i} \right)}{\sum_i \left(\frac{\Delta\alpha_i w_i}{\rho_i} \right)} \quad \dots \quad (1)$$

[0086] [0087] 상기 식 (1) 중, 변수의 첨자 i는 공액 디엔계 중합체에 포함되는 마이크로 구조의 각 성분을 각각 나타내고, $\Delta\alpha_i$ 는 i 성분의 단독 중합체의 유리 전이 전후의 열팽창률 차, w_i 는 i 성분의 공액 디엔계 중합체 중의 질량 비율, Tg_i 는 i 성분의 단독 중합체의 유리 전이 온도, ρ_i 는 i 성분의 단독 중합체의 밀도이다. 모두 문헌값이나 실측값을 사용할 수 있다. 예를 들어, 공액 디엔계 중합체가 스티렌을 포함하는 경우에, i의 하나를 스티렌 성분으로 했을 때, 폴리스티렌의 열팽창률(J.BRANDRUP et al, Polymer Handbook, 제3판, (미국), John Wiley & Sons, Inc., 1966, VI-75)에 의해, $\Delta\alpha_i=3.6 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$, 유리 전이 온도의 실측값에 의해 $Tg_i=105.3^\circ\text{C}$, 밀도의 실측값에 의해 $\rho_i=1.02\text{g/cm}^3$ 를 사용할 수 있다.

[0088] 일례로서, 공액 디엔계 중합체가 부타디엔-스티렌 공중합체인 경우, 결합 방향족 비닐 단량체 단위량 X_{all} (질량%) 및 결합 공액 디엔 중의 비닐 결합량 Y_{all} (mol%) 및 폴리스티렌(PS), 폴리-1,2-부타디엔(1,2-PBd), 폴리-1,4-부타디엔(1,4-PBd)의 각각의 열팽창률($\Delta\alpha_i$), 유리 전이 온도(Tg_i), 밀도(ρ_i)를 사용하여, 추정 유리 전이 온도(추정 Tg)는, 하기 식 (i)로부터 산출할 수 있다.

$$\begin{aligned} \text{추정 } Tg &= \frac{\frac{\Delta\alpha_{st} \times \frac{X_{all}}{100} \times Tg_{(PS)}}{\rho_{(PS)}} + \frac{\Delta\alpha_{(1,4 PBd)} \times \left(1 - \frac{X_{all}}{100}\right) \times \left(1 - \frac{Y_{all}}{100}\right) \times Tg_{(1,4 PBd)} + \Delta\alpha_{(1,2 PBd)} \times \left(1 - \frac{X_{all}}{100}\right) \times \left(\frac{Y_{all}}{100}\right) \times Tg_{(1,2 PBd)}}{\frac{\Delta\alpha_{st} \times \frac{X_{all}}{100} + \Delta\alpha_{(1,4 PBd)} \times \left(1 - \frac{X_{all}}{100}\right) \times \left(1 - \frac{Y_{all}}{100}\right) + \Delta\alpha_{(1,2 PBd)} \times \left(1 - \frac{X_{all}}{100}\right) \times \left(\frac{Y_{all}}{100}\right)}{\rho_{(PS)} + \rho_{(PBd)}}} \\ &= \frac{\frac{X_{all}}{100} \times 37.2 + \left(1 - \frac{X_{all}}{100}\right) \times \left\{ \left(1 - \frac{Y_{all}}{100}\right) \times (-57.5) + \left(\frac{Y_{all}}{100}\right) \times (-5.38) \right\}}{\frac{X_{all}}{100} \times 0.36 + \left(1 - \frac{X_{all}}{100}\right) \times \left\{ \left(1 - \frac{Y_{all}}{100}\right) \times (0.56) + \left(\frac{Y_{all}}{100}\right) \times (0.46) \right\}} \quad \dots \quad (i) \\ &= \frac{-5750 + 94.7 \times X_{all} + 52.12 \times Y_{all} - 0.5212 \times X_{all} \times Y_{all}}{56 - 0.2 \times X_{all} - 0.1 \times Y_{all} + 0.001 \times X_{all} \times Y_{all}} \quad \dots \quad (i) \end{aligned}$$

[0089] [0090] 상기 식 (i)의 분모에 대한, 결합 방향족 비닐 단량체 단위량 X_{all} (질량%), 결합 공액 디엔 중의 비닐 결합량 Y_{all} (mol%)의 곱의 값의 영향은 매우 작은 점에서, 하기 식 (ii)에 근사할 수 있다. 또한, 하기 식 (ii)는, 하기 식 (iii)과 같이 근사할 수 있다.

$$\text{추정 } Tg \doteq \frac{-5750 + 94.7 \times X_{all} + 52.12 \times Y_{all} - 0.5212 \times X_{all} \times Y_{all}}{56 - 0.2 \times X_{all} - 0.1 \times Y_{all}} \quad \dots \quad (ii)$$

$$\text{추정 } Tg \doteq \frac{-5750 + 95 \times X_{all} + 52 \times Y_{all} - 0.52 \times X_{all} \times Y_{all}}{56 - 0.2 \times X_{all} - 0.1 \times Y_{all}} \quad \dots \quad (iii)$$

[0092] [0093] 즉, 부타디엔의 단독 중합체나, 부타디엔-스티렌계의 공중합체의 경우, 설계에 통상 사용되는 수치로부터 공액

디엔계 중합체의 물성을, 상기 식 (iii)으로 예측할 수 있다.

- [0094] 상기 식 (1)에 의해, 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체 중의 결합 방향족 비닐 단량체 단위량 X_{a11} (질량%), 결합 공액 디엔 중의 비닐 결합량 Y_{a11} (mol%) 등의 마이크로 구조로부터 각 마이크로 구조 성분의 질량 비율을 구할 수 있고, 공액 디엔계 중합체의 유리 전이 온도(Tg)를 추정할 수 있다. 즉, 추정 Tg는 결합 방향족 비닐 단량체 단위량 X_{a11} (질량%), 결합 공액 디엔 중의 비닐 결합량 Y_{a11} (mol%)의 변화에 대한, 공액 디엔계 중합체의 유리 전이 온도 변화를 나타내는 척도이다.
- [0095] 추정 Tg의 값이 작으면, 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체의 유리 전이 온도(Tg)는 작고, 추정 Tg의 값이 크면, 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체의 유리 전이 온도(Tg)는 커진다.
- [0096] 예를 들어, 추정 Tg가 -70일 때, 공액 디엔계 중합체의 유리 전이 온도는 -70℃로 추정되고, 추정 Tg가 -45일 때, 공액 디엔계 중합체의 유리 전이 온도는 -45℃로 추정된다.
- [0097] 이와 같이, 공액 디엔계 중합체의 마이크로 구조로부터 구해지는 추정 Tg의 값은, 일반적으로는, 공액 디엔계 중합체의 유리 전이 온도의 지표이지만, 본 발명자는, 실제의 유리 전이 온도 부근의 공액 디엔계 중합체의 완화가 폭넓은 온도의 경우에는, 실제의 가황물의 점탄성은, 마이크로 구조로부터 산출되는 추정 유리 전이 온도에 기초하는 점탄성과 반드시 일치하지 않는 것을 알아냈다. 구체적으로는, 후술하는 중합체 세그먼트 사이에 있어서의 추정 Tg의 값의 차가 33 이상, 또는, 후술하는 제1 중합체 세그먼트의 질량 비율이 40 내지 60의 구간에 있는 경우에, 상기 식 (1)로부터 추측되는 유리 전이 온도(추정 Tg)와 실측의 유리 전이 온도(Tg)의 불일치가 현저해지는 경향이 있다. 그 때문에, 유리 전이 온도가 영향을 미치는 것과 같은 가황물의 성능을 제어하는 관점에서는, 공액 디엔계 중합체의 실측의 유리 전이 온도를 특정한 값으로 제어하는 것보다도, 마이크로 구조로부터 계산되는 추정 Tg의 값을 특정한 값으로 제어하는 것쪽이 유효한 것을 발견했다. 이 원인으로서, DSC 측정(시차 주사 열량 측정)은 작은 에너지 변화를 골라내기 때문에, 공액 디엔계 중합체 중의 저Tg 부분의 완화 시작에 유리 전이 온도 전체가 인정되고, 실측의 유리 전이 온도가 추정 유리 전이 온도보다도 낮아지기 때문이라고 생각된다. 예를 들어, 공액 디엔계 중합체 전체의 마이크로 구조가 동일한 공액 디엔계 중합체여도, 세그먼트마다의 마이크로 구조의 상이대로, DSC에서 측정되는 유리 전이 온도가 2 내지 5℃ 정도도 다른 것이 실험적으로 확인되어 있다.
- [0098] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체는, 추정 Tg가 -72℃ 이상 -45℃ 이하의 수치 범위를 만족시킴으로써, 가황물로 했을 때의 실측의 유리 전이 온도가 최적의 값이 되고, 웨트 그립 성능, 저온 성능의 밸런스가 우수한 것이 되는 경향이 있다.
- [0099] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체는, 마이크로 구조에서 유래되는 추정 Tg의 하한은, -72℃ 이상인 것으로 하고, 바람직하게는 -70℃ 이상, 보다 바람직하게는 -68℃ 이상이다. 추정 Tg의 하한이 상기의 범위 내임으로써, 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체의 가황물의 웨트 그립 성능을 개선할 수 있는 경향이 있다.
- [0100] 또한, 추정 Tg의 값의 상한은 -45℃ 이하인 것으로 하고, 바람직하게는 -48℃ 이하, 보다 바람직하게는 -50℃ 이하이다. 추정 Tg의 상한이 상기의 범위 내임으로써, 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체의 가황물의 저온 성능을 개선할 수 있는 경향이 있다.
- [0101] 추정 Tg는, 공액 디엔계 중합체의 마이크로 구조를 조정함으로써 상술한 수치 범위로 제어할 수 있다. 예를 들어, 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체가 부타디엔-스티렌계 공중합체의 경우, 상기 식 (iii)에 의해 공액 디엔계 중합체의 결합 스티렌양 X_{a11} (질량%), 결합 부타디엔 중의 비닐 결합량 Y_{a11} (mol%)을 조정함으로써, 상술한 수치 범위로 제어할 수 있다.
- [0102] (중합체 세그먼트)
- [0103] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체는, 2개 이상의 중합체 세그먼트를 갖는 것이 바람직하다.
- [0104] 중합체 세그먼트는, 공액 디엔 단량체 단위 및 방향족 비닐 단량체 단위로 구성되거나, 또는, 공액 디엔 단량체 단위로 구성되는, 공액 디엔계 중합체의 일부분을 가리킨다.
- [0105] 또한, 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체는, 중합체 세그먼트가, 결합 방향족 비닐 단량체 단위가 4 이상 연쇄하고 있는 블록의 수가 적거나 또는 없는 것이 바람직하다. 방향족 비닐 단량체 단위가 4 이상 연쇄하고 있는 블록이 있으면, Tg 폭이 넓어지기 쉬운 경향이 있기 때문에, 보외 유리 전이 개시 온도와 보외 유리 전이 종료 온도의 차를 크게 하는 관점에서는 바람직하지만, DSC 측정에 의한 유리 전이 온도가 2개로 나뉘어지기 쉬

워지는 경향이 있다.

- [0106] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체 중에 포함되는 복수의 중합체 세그먼트는, 서로 다른 마이크로 구조를 갖는다. 각각의 중합체 세그먼트는, 예를 들어 결합 방향족 비닐 단량체 단위량이나 결합 공액 디엔 중의 비닐 결합량이 다르게 되어 있어도 된다. 각각의 중합체 세그먼트는, 후술하는 실시예에 기재하는 방법으로 구별할 수 있다.
- [0107] <제1 중합체 세그먼트>
- [0108] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체는, 방향족 비닐 단량체 단위를 포함하지 않는 제1 중합체 세그먼트와, 방향족 비닐 단량체 단위를 포함하는 제2 중합체 세그먼트를 갖는 것이 바람직하다. 이에 의해, 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체의 추정 Tg의 값(폴리머 전체의 식 (1)의 값)보다도, 제1 중합체 세그먼트의 추정 Tg값은, 작은 값이 된다. 또한, 이러한 경우, 제1 중합체 세그먼트의 추정 Tg는, 상기 식 (1)에 공액 디엔계 중합체의 마이크로 구조의 각 성분을 적용시켜서 계산되는 것으로 한다. 공액 디엔계 중합체가 부타디엔-스티렌 공중합체 또는 부타디엔 단독 중합체의 경우, 공액 디엔계 중합체의 추정 Tg는, 상기 식 (iii)에 의해 공액 디엔계 중합체의 결합 스티렌량 X_{all} (질량%), 결합 부타디엔 중의 비닐 결합량 Y_{all} (mol%)로부터 계산된다.
- [0109] 제1 중합체 세그먼트는, 제1 중합체 세그먼트 중에 방향족 비닐 단량체 단위를 포함하지 않고, 결합 공액 디엔 중의 비닐 결합량 Y_1 (mol%)이 하기 식 (2)를 만족시키는 것이 바람직하다.
- [0110] $10 \leq Y_1 \leq 45 \dots (2)$
- [0111] Y_1 의 하한은, 보다 바람직하게는 10보다 크고, 더욱 바람직하게는 12 이상, 더욱 보다 바람직하게는 15 이상이다.
- [0112] Y_1 의 상한은, 보다 바람직하게는 45 미만, 더욱 바람직하게는 43 이하, 더욱 보다 바람직하게는 40 이하이다.
- [0113] 상기 식 (2)를 만족시킴으로써, 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체의 저온 영역에 있어서의 유연성이 향상되고, 그 가황물이 내마모성이 우수한 경향이 있다.
- [0114] 결합 공액 디엔 중의 비닐 결합량 Y_1 (mol%)은, 제1 중합체 세그먼트를 제작하는 제1 중합 공정에 있어서, 극성 물질의 첨가량을 조정함으로써, 상기 수치 범위로 제어할 수 있다.
- [0115] <제2 중합체 세그먼트>
- [0116] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체는, 상술한 바와 같이, 방향족 비닐 단량체 단위를 포함하지 않는 제1 중합체 세그먼트와, 방향족 비닐 단량체 단위를 포함하는 제2 중합체 세그먼트를 갖는 것이 바람직하다.
- [0117] 제2 중합체 세그먼트는, 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체의 추정 Tg의 값보다도, 추정 Tg의 값이 큰 값이 된다. 또한, 이러한 경우, 제2 중합체 세그먼트의 추정 Tg는, 상기 식 (1)에 제2 중합체 세그먼트의 마이크로 구조의 각 성분을 적용시켜서 계산되는 것으로 한다. 공액 디엔계 중합체가 부타디엔-스티렌 공중합체 또는 부타디엔 단독 중합체의 경우, 공액 디엔계 중합체의 추정 Tg는, 상기 식 (iii)에 의해 공액 디엔계 중합체의 결합 스티렌량 X_{all} (질량%), 결합 부타디엔 중의 비닐 결합량 Y_{all} (mol%)로부터 계산된다.
- [0118] 제2 중합체 세그먼트는, 추정 Tg가 -45°C보다 높고, -5°C 이하인 것이 바람직하다. 제2 중합체 세그먼트의 추정 Tg는, 상기 식 (1)에 의해, 제2 중합체 세그먼트의 결합 방향족 비닐 단량체 단위량 X_{all} (질량%), 결합 공액 디엔 중의 비닐 결합량 Y_{all} (mol%) 등의 마이크로 구조로부터 구할 수 있다.
- [0119] 본 실제 형태의 공액 디엔계 중합체에 있어서, 제2 중합체 세그먼트의 추정 Tg의 하한은, 바람직하게는 -45°C보다 높고, 보다 바람직하게는 -44°C 이상이고, 더욱 바람직하게는 -43°C 이상이다.
- [0120] 제2 중합체 세그먼트의 추정 Tg의 상한은, 바람직하게는 -5°C 이하, 보다 바람직하게는 -10°C 이하, 더욱 바람직하게는 -15°C 이하이다.
- [0121] 제2 중합체 세그먼트의 추정 Tg가, 상기 수치 범위임으로써, 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체는, 고온 영역에 있어서의 히스테리시스 손실이 상승하고, 그 가황물이 웨트 그립 성능이 우수한 경향이 있다.
- [0122] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체의 제2 중합체 세그먼트의 상기 식 (1)에 의해 산출되는 추정 Tg는, 제2 중

합체 세그먼트의 마이크로 구조를 조정함으로써 상술한 수치 범위로 제어할 수 있다.

- [0123] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체에는, 제1 중합체 세그먼트, 제2 중합체 세그먼트 이외에도 중합체 세그먼트가 포함되어 있어도 된다. 예를 들어, 제1, 제2 중합체 세그먼트 합성 후에, 공액 디엔계 중합체와 커플링제의 반응성을 높이기 위해서, 공액 디엔 화합물을 포함하는 제3 중합체 세그먼트를 포함하고 있어도 된다.
- [0124] 중합체 세그먼트끼리는 서로 직접 결합하고 있어도, 커플링제를 개재하여 결합하고 있어도 된다.
- [0125] (중합체 세그먼트 비율)
- [0126] 공액 디엔계 중합체에 있어서의 중합체 세그먼트 비율이란, 각 중합체 세그먼트의 공액 디엔계 중합체 전체에 대한 평균 질량 분율을 나타낸다.
- [0127] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체에 있어서의, 제1 및 제2 중합체 세그먼트 비율은, 공액 디엔계 중합체의 총 질량에 대하여, 후술하는 제1 중합체 세그먼트의 제작 공정인 제1 중합 공정 (P1) 및 제2 중합체 세그먼트의 형성 공정인 제2 중합 공정 (P2)의 각각의 공정에서 얻어지는 중합체 세그먼트의 질량 비율로 정의된다.
- [0128] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체 중의 제1 중합체 세그먼트 비율(r_1) 및 제2 중합체 세그먼트 비율(r_2)에 있어서, 제1 중합체 세그먼트의 세그먼트 비율(r_1)은 20질량% 이상 80질량% 이하가 바람직하고, 30질량% 이상 70질량% 이하가 보다 바람직하고, 40질량% 이상 60질량% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0129] 제1 중합체 세그먼트 비율(r_1)의 하한이 상기의 범위를 만족시킴으로써, 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체 중의 제1 중합체 세그먼트의 비율이 바람직한 범위가 되고, 가황물로 했을 때의 공액 디엔계 중합체의 저온 영역에 있어서의 유연성이 향상되고, 그 가황물이 내마모성이 우수한 경향이 있다. 또한, 제1 중합체 세그먼트 비율(r_1)이 상기의 상한의 범위를 만족시킴으로써, 공액 디엔계 중합체 중의 제2 중합체 세그먼트 비율(r_2)이 바람직한 범위가 되고, 웨트 그립 성능이 우수한 경향이 있다.
- [0130] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체에 있어서의, 제1 중합체 세그먼트의 세그먼트 비율(r_1)은 상기 제1 중합 공정 (P1)에 있어서의, 단량체의 첨가량, 중합 시간 등의 중합 조건을 조정함으로써, 상기 수치 범위로 제어할 수 있다.
- [0131] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체의 분자 내에 복수의 중합체 세그먼트를 도입하는 방법은 특별히 한정되지 않지만, 후술하는 바와 같이 복수의 반응기를 직렬로 배열한 연속 용액 중합법을 사용하여, 반응기마다 순차 공액 디엔 화합물, 방향족 비닐 화합물, 극성 물질, 용매를 첨가하는 방법을 들 수 있다. 순차 첨가하는 물질은 반응 기간에서 동일한 것이어도, 다른 것이어도 된다.
- [0132] (유리 전이 온도(T_g) 및 유리 전이 온도(T_g)의 보외 유리 전이 개시 온도와 보외 유리 전이 종료 온도의 차)
- [0133] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체는, 시차 주사 열량 측정법(DSC)의 측정에 의한 유리 전이 온도(T_g)를 하나만 갖고, 상기 유리 전이 온도(T_g)의 보외 유리 전이 개시 온도와 보외 유리 전이 종료 온도의 차이가 15℃ 이상 35℃ 이하이다. 하나의 공액 디엔계 중합체가 폭넓은 온도 영역에서 유리 전이를 일으키는, 즉 폭넓은 온도 영역에서 탄성체로부터 점성체로 완화하는 영역을 가짐으로써, 저온도역에서 그 가황물이 점성화되기 쉬워지고 저온 성능이 우수한 것이 되는 것에 추가하여, 고온도역에서도 그 가황물의 탄성 영역이 계속되고, 우수한 웨트 그립 성능을 갖는 것이 되고, 양쪽 특성 밸런스가 우수한 것이 된다.
- [0134] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체는, 상술한 바와 같이, DSC의 측정에 의한 유리 전이 온도(T_g)를 하나만 갖는다. 유리 전이 온도(T_g)를 하나로 하기 위해서는, 공액 디엔계 중합체 중에, 고립 방향족 비닐 단량체 단위(방향족 비닐 단량체 블록, 방향족 비닐 단량체 단위만을 포함하는 세그먼트)를 포함하지 않는 것이나, 방향족 비닐 단량체 단위의 비율이 높은 랜덤한 공액 디엔계 중합체가 국소적으로 편재되지 않는 것으로 하는 것이 유효하다.
- [0135] 예를 들어, 공액 디엔계 중합체의 단부로부터 30질량% 중에만 방향족 비닐 단량체 단위의 결합을 포함하고, 그 중의 40질량%가 방향족 비닐 단량체 단위의 경우, 공액 디엔계 중합체의 유리 전이 온도는 2개가 된다.
- [0136] 유리 전이 온도(T_g)가 하나인 것은, 공액 디엔계 중합체가 상분리하고 있지 않은 것을 의미하고, 가황물로 했을 때에 양호한 저온 특성을 발현하는 경향이 있다.
- [0137] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체의 유리 전이 온도(T_g)는, 시차 주사 열량 측정법(DSC)의 보외 유리 전이 개

시 온도와 보외 유리 전이 종료 온도의 중간 부근을 나타낸다. 이러한 측정 Tg의 값은, 바람직하게는 -75℃ 이상이고, 보다 바람직하게는 -70℃ 이상이다. 또한, 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체의 유리 전이 온도(Tg)는 바람직하게는 -45℃ 이하이고, 보다 바람직하게는 -50℃ 이하이다. 유리 전이 온도(Tg)는, 상기의 상한값 및 하한값을 임의로 조합한 범위 내로 해도 된다. 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체 유리 전이 온도(Tg)는, ISO 22768: 2006을 따라서 측정된다. 보다 상세하게는, 소정의 온도 범위에서 승온하면서 시차 주사 열량(DSC) 측정을 함으로써 DSC 곡선을 기록하고, DSC 곡선의 변곡점을 유리 전이 온도로 한다. 구체적으로는, 후술하는 실시예에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다.

[0138] 또한, 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체는 후술하는 수지나 프로세스 오일 등의 가스 성분을 포함하고 있어도 되지만, 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체의 Tg를 구할 때의 DSC의 측정에 있어서는 이들 성분은 제거될 필요가 있다.

[0139] 공액 디엔계 중합체의 유리 전이 온도(Tg)는, 공액 디엔계 중합체의 결합 방향족 비닐 단량체 단위량 및 결합 공액 디엔 중의 비닐 결합량에 따라 변화한다. 구체적으로는 결합 방향족 비닐 단량체 단위량 및 결합 공액 디엔 중의 비닐 결합량을 증가시킴으로써, 유리 전이 온도(Tg)가 높아지고, 결합 방향족 비닐 단량체 단위량 및 결합 공액 디엔 중의 비닐 결합량을 감소시킴으로써, 유리 전이 온도(Tg)가 낮아진다.

[0140] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체에 있어서는, 상술한 추정 Tg를 마이크로 구조의 조정에 의해 적합한 수치 범위로 제어함으로써, 실측의 유리 전이 온도(Tg)를 바람직한 범위로 제어할 수 있다.

[0141] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체의 유리 전이 온도(Tg)의 보외 유리 전이 개시 온도는, 바람직하게는 -90℃ 이상이고, 보다 바람직하게는 -85℃ 이상이다. 또한 상기 보외 유리 전이 개시 온도는, 바람직하게는 -60℃ 이하이고, 보다 바람직하게는 -65℃ 이하이다. 보외 유리 전이 개시 온도가 상기의 범위를 만족시키면, 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체의 가황물은, 인장 특성이 한층 우수한 것이 되는 경향이 있다. 또한 본 실시 형태에 있어서의 공액 디엔계 중합체의 유리 전이 온도(Tg)의 보외 유리 전이 종료 온도는, 바람직하게는 -70℃ 이상이고, 보다 바람직하게는 -65℃ 이상이다. 또한 상기 보외 유리 전이 종료 온도는 바람직하게는 -40℃ 이하이고, 보다 바람직하게는 -45℃ 이하이다. 보외 유리 전이 종료 온도가 상기의 범위를 만족시킴으로써, 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체의 가황물은, 저히스테리시스 손실성이 한층 우수한 것이 되는 경향이 있다.

[0142] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체는, DSC 측정에 의한 유리 전이 온도(Tg)를 하나만 갖고, 그 유리 전이 온도의 보외 유리 전이 개시 온도와 보외 유리 전이 종료 온도의 차가 15℃ 이상 30℃ 이하이다. 이에 의해, 가황물로 했을 때에, 유리 전이 온도보다 높은 온도 영역의 히스테리시스 손실이 높아져 웨트 그립 성능이 우수하고, 또한 유리 전이 온도에서 낮은 온도에서의 폭넓은 유연성이 얻어져 저온 성능이 우수한 경향이 있다.

[0143] 웨트 그립 성능과 저온 성능의 양립의 관점에서, 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체는, 단 하나의 유리 전이 온도에 대하여, 보외 유리 전이 개시 온도와 보외 유리 전이 종료 온도의 차가 15℃ 이상 있는 공액 디엔계 중합체인 것으로 한다. 보외 유리 전이 개시 온도와 보외 유리 전이 종료 온도의 차의 하한은, 바람직하게는 15.5℃ 이상이고, 보다 바람직하게는 18℃ 이상이다. 상한은 바람직하게는 35℃ 이하이고, 보다 바람직하게는 30℃ 이하이다.

[0144] 보외 유리 전이 개시 온도는, 제1 중합체 세그먼트의 결합 공액 디엔 중의 비닐 결합량 Y_1 에 따라 변화된다. 구체적으로는 결합 공액 디엔 중의 비닐 결합량 Y_1 의 증가에 의해 보외 유리 전이 개시 온도가 높아진다. 한편, 제1 중합체 세그먼트의 결합 방향족 비닐 단량체 단위량 X_1 및 결합 공액 디엔 중의 비닐 결합량 Y_1 의 감소에 의해 보외 유리 전이 개시 온도는 낮아진다.

[0145] 예를 들어, Y_1 이 20(mol%)이면, 보외 유리 전이 개시 온도는 -76.5℃에 대하여, Y_1 이 15(mol%)이면, 보외 유리 전이 개시 온도는 -78.0℃가 된다.

[0146] 또한, 보외 유리 전이 종료 온도는, 제2 중합체 세그먼트의 결합 방향족 비닐 단량체 단위량 X_2 , 결합 공액 디엔 중의 비닐 결합량 Y_2 및 제2 중합체 세그먼트 비율 r_2 에 따라 변화된다. 구체적으로는, 결합 방향족 비닐 단량체 단위량 X_2 및 결합 공액 디엔 중의 비닐 결합량 Y_2 의 증가 또는 제2 중합체 세그먼트 비율 r_2 의 상승에 의해 보외 유리 전이 종료 온도가 높아진다. 한편, 결합 방향족 비닐 단량체 단위량 X_2 및 결합 공액 디엔 중의 비닐 결합량 Y_2 의 감소 또는 제2 중합체 세그먼트 비율 r_2 의 저하에 의해 보외 유리 전이 종료 온도가 낮아진다.

- [0147] 예를 들어, r_2 가 50(질량%)일 때, 상기 식 (iii)에 의해 산출되는 값이 -23이면, 보외 유리 전이 종료 온도는 -53.0°C가 되고, r_2 가 50(질량%)일 때, 상기 식 (3)에 의해 산출되는 값이 -43이면, 보외 유리 전이 개시 온도는 -58.0°C가 된다.
- [0148] 또한 상기 식 (iii)에 의해 산출되는 값이 -38일 때, r_2 가 55이면, 보외 유리 전이 종료 온도는 -46.0°C가 된다.
- [0149] (중량 평균 분자량)
- [0150] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체의 GPC 측정법에 의해 측정되는 중량 평균 분자량(Mw)은, 바람직하게는 27×10^4 이상이고, 보다 바람직하게는 30×10^4 이상이고, 더욱 바람직하게는 40×10^4 이상이고, 더욱 보다 바람직하게는 45×10^4 이상이다. GPC 측정법에 의해 측정되는 중량 평균 분자량의 하한값이 상기의 범위를 만족시키면, 가황물이 내마모성이 우수한 경향이 있다.
- [0151] 또한, 상기 중량 평균 분자량은, 바람직하게는 135×10^4 이하이고, 보다 바람직하게는 90×10^4 이하, 더욱 바람직하게는 70×10^4 이하이다. 상기 중량 평균 분자량의 상한값이 상기의 범위를 만족시키면, 그 가황물에 있어서 충전제의 분산성이 한층 우수한 경향이 있다.
- [0152] 상기의 중량 평균 분자량은, 상기의 상한값 및 하한값을 임의로 조합한 범위 내로 해도 된다. 공액 디엔계 중합체의 중량 평균 분자량은, GPC 측정법에 의해 측정할 수 있고, 구체적으로는, 후술하는 실시예에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다.
- [0153] (수 평균 분자량)
- [0154] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체의 GPC 측정법에 의해 측정되는 수 평균 분자량은, 바람직하게는 17×10^4 이상이고, 보다 바람직하게는 19×10^4 이상이고, 더욱 바람직하게는 23×10^4 이상이다. GPC 측정법에 의해 측정되는 수 평균 분자량의 하한값이 상기의 범위를 만족시키면, 가황물은 내마모성이 우수한 경향이 있다. 또한, 상기 수 평균 분자량은, 바람직하게는 80×10^4 이하이고, 보다 바람직하게는 50×10^4 이하이고, 더욱 바람직하게는 40×10^4 이하이다. 상기 수 평균 분자량의 상한값이 상기의 범위를 만족시키면, 그 가황물에 있어서 충전제의 분산성이 한층 우수한 경향이 있다. 상기의 수 평균 분자량은, 상기의 상한값 및 하한값을 임의로 조합한 범위 내로 해도 된다. 공액 디엔계 중합체의 수 평균 분자량은, GPC 측정법에 의해 측정할 수 있고, 구체적으로는, 후술하는 실시예에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다.
- [0155] 공액 디엔계 중합체의 중량 평균 분자량 및 수 평균 분자량은, 중합 개시제의 사용량과 단량체의 사용량의 비율 및 커플링제의 종류 그리고 사용량을 조정함으로써, 상기 수치 범위로 제어할 수 있다.
- [0156] (분자량 분포)
- [0157] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체의 분자량 분포는, 수 평균 분자량(Mn)에 대한 중량 평균 분자량(Mw)의 비로 표시된다. 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체는, 분자량 분포가 바람직하게는 1.7 이상 2.5 이하이다. 이 범위의 분자량 분포인 공액 디엔계 중합체는, 가황물로 할 때의 가공성이 보다 우수한 경향이 있다.
- [0158] 본 실시 형태의 공액 디엔 중합체의 분자량 분포는, 보다 바람직하게는 1.75 이상이고, 더욱 바람직하게는 1.8 이상이다. 또한, 상기 분자량 분포는 보다 바람직하게는 2.4 이하, 더욱 바람직하게는 2.2 이하이다.
- [0159] (무니 점도)
- [0160] 본 실시 형태의 변성 공액 디엔계 중합체의, 100°C에서 측정되는 무니 점도는, 바람직하게는 30 이상 150 이하이고, 보다 바람직하게는 60 이상 130 이하이고, 더욱 바람직하게는 60 이상 115 이하이다. 상기 무니 점도가 상기의 범위 내에 있음으로써, 본 실시 형태의 공액 디엔 공중합체의 유동성이 저하되어 성형성이 우수한 것이 되고, 그 가황물의 파괴 특성 및 내마모성이 한층 향상되는 경향이 있다. 또한, 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체의 무니 점도는, 후술하는 실시예에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다.
- [0161] (변성률)
- [0162] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체는, 질소 원자를 갖는 것이 바람직하고, 보다 상세하게는, 질소 원자를 갖는

변성기를 갖고 있는 것이 바람직하다.

- [0163] 본 명세서 중, 「변성물」이란, 공액 디엔계 중합체가 질소 원자를 갖는 변성제에 의해 변성시킴으로써, 변성되어 있는 공액 디엔계 중합체와 변성되어 있지 않은 공액 디엔계 중합체의 혼합물이 얻어지는 경우에 있어서, 충전체에 친화성 또는 결합 반응성을 갖는 특정 관능기를 중합체 분자 중에 갖는 공액 디엔계 중합체 성분의, 공액 디엔계 중합체의 혼합물 총량에 대한 함유율을 질량%로 나타낸 것이다. 따라서, 상기의 특정 관능기가 질소 원자를 함유하는 경우, 공액 디엔계 중합체의 혼합물 총량에 대한, 질소 원자를 함유하는 공액 디엔계 중합체의 질량 비율을 나타낸다.
- [0164] 예를 들어, 질소 원자를 함유하는 변성제를 공액 디엔계 중합체의 종말단에 반응시킴으로써 변성된 공액 디엔계 중합체를 포함하는 공액 디엔계 중합체를 얻은 경우에 있어서, 당해 질소 원자를 함유하는 변성제에 기인하는 질소 원자 함유 관능기를 갖는 공액 디엔계 중합체의, 공액 디엔계 중합체의 총량에 대한 질량 비율이 변성물이 된다.
- [0165] 변성물은, 관능기 함유의 변성 성분과 비변성 성분을 분리할 수 있는 크로마토그래피에 의해 측정할 수 있다.
- [0166] 이 크로마토그래피를 사용한 방법으로서, 특정 관능기를 흡착하는 실리카 등의 극성 물질을 충전체로 한 겔 침투 크로마토그래피용의 칼럼을 사용하고, 비흡착 성분의 내부 표준을 비교로 사용하여 정량하는 방법을 들 수 있다.
- [0167] 보다 구체적으로는, 변성물은, 시료 및 저분자량 내부 표준 폴리스티렌을 포함하는 시료 용액을, 폴리스티렌계 겔 칼럼으로 측정된 크로마토그램과 실리카계 칼럼으로 측정된 크로마토그램의 차분으로부터, 실리카 칼럼으로의 흡착량을 측정함으로써 얻어진다. 더욱 구체적으로는, 변성물은, 실시예에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다.
- [0168] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체에 있어서, 변성물은, 변성제의 첨가량 및 반응 방법을 조정하는 것에 따라서 제어할 수 있다.
- [0169] 예를 들어, 중합 개시제로서, 후술하는 분자 내에 적어도 하나 질소 원자를 갖는 유기 리튬 화합물을 사용하여 중합하는 방법, 분자 내에 적어도 하나 질소 원자를 갖는 단량체를 공중합하는 방법, 후술하는 구조식의 변성제를 사용하는 방법을 조합하여, 중합 조건을 제어함으로써, 원하는 변성물로 할 수 있다.
- [0170] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체는, 가황물의 저히스테리시스 손실성의 관점에서, 공액 디엔계 중합체의 총량에 대하여 변성물이 60% 이상인 것이 바람직하고, 65% 이상인 것이 보다 바람직하고, 70% 이상인 것이 더욱 바람직하다.
- [0171] [공액 디엔계 중합체의 제조 방법]
- [0172] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체의 제조 방법은, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 2기 이상의 연속 반응기를 사용하고, 공액 디엔 화합물, 중합 개시제 및 극성 물질을, 상기 연속 반응기에 첨가하여 연속적으로 공액 디엔계 중합체의 제1 중합체 세그먼트를 형성하는 제1 중합 공정 (P1)과, 방향족 비닐 화합물 및 극성 물질을, 상기 연속 반응기에 첨가하여 상기 제1 중합체 세그먼트의 단부에 제2 중합체 세그먼트를 형성하는 제2 중합 공정 (P2)를 갖는 것을 들 수 있다.
- [0173] 상기 연속 반응기는, 2기 이상의 구성을 갖고 있는 것이 바람직하다.
- [0174] (중합 개시제)
- [0175] 중합 개시제로서는, 적어도 유기 모노 리튬 화합물을 사용할 수 있다.
- [0176] 유기 모노 리튬 화합물로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 저분자 화합물, 가용화한 올리고머의 유기 모노 리튬 화합물을 들 수 있다.
- [0177] 또한, 유기 모노 리튬 화합물로서는, 그 유기기와 그 리튬의 결합 양식에 있어서, 예를 들어 탄소-리튬 결합을 갖는 화합물, 질소-리튬 결합을 갖는 화합물 및 주석-리튬 결합을 갖는 화합물을 들 수 있다.
- [0178] 중합 개시제로서의 유기 모노 리튬 화합물의 사용량은, 목표로 하는 공액 디엔계 중합체 또는 변성 공액 디엔계 중합체의 분자량에 의해 정하는 것이 바람직하다.
- [0179] 중합 개시제의 사용량에 대한, 공액 디엔 화합물 등의 단량체의 사용량이 중합도에 관한 것이다. 즉, 수 평균

분자량 및 중량 평균 분자량에 관계되는 경향이 있다.

- [0180] 따라서, 분자량을 증대시키기 위해서는, 중합 개시제의 사용량을 저감시키는 방향으로 조정하면 되고, 분자량을 저하시키기 위해서는, 중합 개시제의 사용량을 증가시키는 방향으로 조정하면 된다.
- [0181] 중합 개시제에 의해 공액 디엔계 중합체 중에 질소 원자를 도입하는 경우, 유기 모노 리튬 화합물은, 공액 디엔계 중합체에 질소 원자를 도입하는 하나의 방법으로 사용된다는 관점에서, 바람직하게는 치환 아미노기를 갖는 알킬 리튬 화합물, 또는 디알킬아미노리튬이다.
- [0182] 이 경우, 중합 개시 말단이 아미노기를 포함하는 질소 원자를 갖는, 공액 디엔계 중합체가 얻어진다.
- [0183] 치환 아미노기란, 활성 수소를 갖지 않는, 또는, 활성 수소를 보호한 구조의 아미노기이다.
- [0184] 활성 수소를 갖지 않는 아미노기를 갖는 알킬리튬 화합물로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 3-디메틸아미노프로필 리튬, 3-디에틸아미노프로필리튬, 4-(메틸프로필아미노)부틸리튬 및 4-헥사메틸렌아미노부틸리튬을 들 수 있다.
- [0185] 활성 수소를 보호한 구조의 아미노기를 갖는 알킬리튬 화합물로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 3-비스트리메틸실릴아미노프로필리튬 및 4-트리메틸실릴메틸아미노부틸리튬을 들 수 있다.
- [0186] 디알킬아미노리튬으로서, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 리튬디메틸아미드, 리튬디에틸아미드, 리튬디프로필아미드, 리튬디부틸아미드, 리튬디-n-헥실아미드, 리튬디헵틸아미드, 리튬디이소프로필아미드, 리튬디옥틸아미드, 리튬-디-2-에틸헥실아미드, 리튬디데실아미드, 리튬에틸프로필아미드, 리튬에틸부틸아미드, 리튬에틸벤질아미드, 리튬메틸페네틸아미드, 리튬헥사메틸렌아미드, 리튬피롤리디드, 리튬피페리디드, 리튬헵타메틸렌아미드, 리튬모르폴리드, 1-리티오아자시클로옥탄, 6-리티오-1,3,3-트리메틸-6-아자비시클로[3.2.1]옥탄 및 1-리티오-1,2,3,6-테트라히드로피리딘을 들 수 있다.
- [0187] 이들의 치환 아미노기를 갖는 유기 모노 리튬 화합물은, 중합 가능한 단량체, 예를 들어 1,3-부타디엔, 이소프렌, 스티렌 등의 단량체를 소량 반응시켜서, 가용화한 올리고머의 유기 모노 리튬 화합물로서 사용할 수도 있다.
- [0188] 또한, 중합 개시제는, 치환 아미노기를 갖는 방향족 비닐 화합물 및/또는 공액 디엔 화합물과 유기 모노 리튬 화합물을 반응시켜서 생성된 것이어도 되고, 중합체쇄에 1 말단에 관능기를 도입시킬 수 있는 것이어도 된다.
- [0189] 상기 유기 모노 리튬 화합물로서는, 공업적 입수의 용이함 및 중합 반응의 제어의 용이함의 관점에서, 바람직하게는 알킬리튬 화합물이다. 이 경우, 중합 개시 말단에 알킬기를 갖는 공액 디엔계 중합체가 얻어진다.
- [0190] 상기 알킬 리튬 화합물로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 n-부틸리튬, sec-부틸리튬, tert-부틸리튬, n-헥실리튬, 벤질리튬, 페닐리튬 및 스티렌리튬을 들 수 있다.
- [0191] 알킬리튬 화합물로서는, 공업적 입수의 용이함 및 중합 반응의 제어의 용이함의 관점에서, n-부틸리튬 및 sec-부틸리튬이 바람직하다.
- [0192] 이들의 유기 모노 리튬 화합물은, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 또한, 다른 유기 금속 화합물과 병용해도 된다.
- [0193] 상기 다른 유기 금속 화합물로서는, 예를 들어 알칼리 토류 금속 화합물, 다른 알칼리 금속 화합물, 그 밖의 유기 금속 화합물을 들 수 있다.
- [0194] 알칼리 토류 금속 화합물로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 유기 마그네슘 화합물, 유기 칼슘 화합물 및 유기 스트론튬 화합물을 들 수 있다. 또한, 알칼리 토류 금속의 알콕사이드, 술포네이트, 카르보네이트 및 아미드의 화합물도 들 수 있다.
- [0195] 유기 마그네슘 화합물로서는, 예를 들어 디부틸마그네슘 및 에틸부틸마그네슘을 들 수 있다. 그 밖의 유기 금속 화합물로서는, 예를 들어 유기 알루미늄 화합물을 들 수 있다.
- [0196] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체의 제조 방법에 있어서는, 상기 제2 중합 공정 (P2) 후에, 상기 공액 디엔계 중합체에 커플링제를 반응시키는 커플링 공정 (P3)을 실시해도 된다.
- [0197] 상기 커플링 공정 (P3) 이전의 공액 디엔계 중합체의 중량 평균 분자량은, 공액 디엔 화합물과 방향족 비닐 화합물에 대한 중합 개시제의 사용량을 조정함으로써 제어할 수 있고, 중합 개시제의 사용량을 낮출수록 중량 평

균 분자량은 저하되는 경향이 있다. 중합 개시제의 사용량은, 공액 디엔 화합물과 방향족 비닐 화합물 사용량의 총 질량을 100kg으로 한 경우, 0.15몰 이상 1.5몰 이하인 것이 바람직하다.

- [0198] (극성 물질)
- [0199] 중합 공정에 있어서, 극성 물질을 첨가해도 된다. 극성 물질에 의해 방향족 비닐 화합물을 공액 디엔 화합물과 랜덤하게 공중합시킬 수 있고, 극성 물질은, 공액 디엔부의 마이크로 구조를 제어하기 위한 비닐화제로서도 사용할 수 있는 경향이 있다. 또한, 중합 반응의 촉진 등에도 효과가 있는 경향이 있다.
- [0200] 극성 물질로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 테트라히드로푸란, 디에틸에테르, 디옥산, 에틸렌글리콜 디메틸에테르, 에틸렌글리콜디부틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디부틸에테르, 디메톡시벤젠, 2,2-비스(2-옥솔라닐)프로판 등의 에테르류; 테트라메틸에틸렌디아민, 디피페리디노에탄, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 피리딘, 퀴누클리딘 등의 제3급 아민 화합물; 칼륨-tert-아밀레이트, 칼륨-tert-부티레이트, 나트륨-tert-부티레이트, 나트륨아밀레이트 등의 알칼리 금속 알콕사이드 화합물; 트리페닐포스핀 등의 포스핀 화합물 등을 들 수 있다.
- [0201] 이들의 극성 물질은, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0202] 극성 물질의 사용량은, 특별히 한정되지 않고, 목적 등에 따라서 선택할 수 있지만, 중합 개시제 1몰에 대하여, 0.01몰 이상 100몰 이하인 것이 바람직하다.
- [0203] 이러한 극성 물질(비닐화제)은, 공액 디엔계 중합체의 공액 디엔 부분의 마이크로 구조의 조절제로서, 원하는 비닐 결합량에 따라, 적량 사용할 수 있다. 많은 극성 물질은, 동시에 공액 디엔 화합물과 방향족 비닐 화합물의 공중합에 있어서 유효한 랜덤화 효과를 발현하고, 각 중합체 세그먼트의 방향족 비닐 단량체 단위 및 공액 디엔 단량체 단위의 랜덤성을 조절할 수 있는 경향이 있다.
- [0204] 공액 디엔 단량체 단위와 방향족 비닐 단량체 단위를 랜덤화하는 방법으로서, 예를 들어 일본 특허 공개 소 59-140211호 공보에 기재되어 있는 바와 같이, 스티렌의 전량과 1,3-부타디엔의 일부에서 공중합 반응을 개시시키고, 공중합 반응의 도중에 나머지의 1,3-부타디엔을 단속적으로 첨가하는 방법을 사용해도 된다. 여기에서 첨가된 1,3-부타디엔은 커플링 공정 (P3)에 있어서 높은 변성률을 얻기 위하여 첨가되어 있는 것이고, 반드시 중합체 세그먼트를 형성할 필요는 없다.
- [0205] 중합 공정에서의 중합 온도는, 리빙 음이온 중합이 진행되는 온도인 것이 바람직하고, 생산성의 관점에서, 0℃ 이상인 것이 바람직하고, 120℃ 이하인 것이 보다 바람직하다. 이러한 범위에 있음으로써, 중합 종료 후의 활성 말단에 대한 변성제의 반응량을 충분히 확보할 수 있는 경향이 있다. 더욱 바람직하게는 50℃ 이상 100℃ 이하이다.
- [0206] (중합체 세그먼트 중합 공정)
- [0207] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체의 제조 방법의 적합한 일 형태로서는, 중합 공정을, 2기 이상의 연속 반응을 사용한 연속식 반응 기계에서 행하는 것으로 하고, 상술한 바와 같이, 제1 중합체 세그먼트를 얻는 제1 중합 공정 (P1), 제2 중합체 세그먼트를 얻는 제2 중합 공정 (P2)를 실시한다.
- [0208] 상기 제1 중합 공정 (P1), 제2 중합 공정 (P2)는, 각각 1기 또는 2기 이상의 연결된 반응기를 사용하여 행할 수 있다. 반응기의 형상은, 교반기를 구비한 조형, 관형 등의 어느 형상이어도 된다. 제1 중합 공정 (P1), 제2 중합 공정 (P2)가 반응기마다 할당되는 것은 필수적이지 않고, 예를 들어 1기째의 하류측에서 제2 중합 공정 (P2)가 시작되도록 설정해도 된다. 반응기는 각각이 온도 제어 기능을 갖고 있어도 된다.
- [0209] 연속식 반응 기계에 있어서는, 1기 또는 2기 이상의 연결된 반응기를 사용할 수 있다. 연속식 반응기는, 예를 들어 교반기를 구비한 조형, 관형의 것이 사용된다. 연속식 반응 기계에 있어서는, 바람직하게는 연속적으로 단량체, 불활성 용매 및 중합 개시제가 반응기에 피드되고, 상기 반응기 내에서 공액 디엔계 중합체를 포함하는 중합체 용액이 얻어지고, 연속적으로 공액 디엔계 중합체 용액이 배출된다.
- [0210] 연속식 반응 기계에 있어서, 직렬로 연결된 연속 조형 반응기를 사용하는 경우에는, 반응기 사이를 연결하는 배관에, 관형 반응기를 사용하는 경우에는 반응기의 중턱에, 새롭게 단량체, 불활성 용매, 극성 물질을 추가함으로써, 그 이전의 중합 공정에서 합성된 것과는 다른 중합체 세그먼트를 공액 디엔계 중합체에 도입할 수 있다. 또한, 반응기 중의 중합 온도를 변화시킴으로써, 공액 디엔 화합물의 결합 형식이 바뀌고, 다른 중합체 세그먼트를 공액 디엔계 중합체에 도입할 수 있다.

- [0211] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체의 제조 방법에 있어서, 공액 디엔계 중합체를 얻기 위해서는, 중합체를 연속적으로 배출하고, 단시간으로 다음 반응에 제공하는 것이 가능한, 연속식이 바람직하다. 또한, 보다 바람직하게는 연속 조형 반응기를 직렬로 연결한 반응계를 사용함으로써 반응기 내에서 체류 시간 분포가 커지고, 각 중합체 세그먼트의 분자량 분포가 커진다. 게다가, 방향족 비닐 화합물의 랜덤화 효과가 커진다. 이에 의해, 가황물로 했을 때에 공액 디엔계 중합체의 마이크로상 분리를 억제하고, 유리 전이 온도가 하나가 됨과 동시에, 웨트 그립 성능, 저온 성능이 우수한 경향이 있다.
- [0212] 제1 중합체 세그먼트를 제작하는 제1 중합 공정 (P1)에서는, 반응기에 공액 디엔 화합물, 중합 개시제 및 극성 물질을 첨가하여 연속적으로 중합을 행한다. 상기 제1 중합 공정 (P1)을 종료한 공액 디엔 중합체 용액은 반응기로부터 연속적으로 유출되고, 다음 공정에 보내진다. 송액처로서는, 예를 들어 제2 중합체 세그먼트를 형성하는 제2 중합 공정 (P2)인 것이 바람직하다.
- [0213] 제2 중합체 세그먼트의 제2 중합 공정 (P2)에서는, 상기 중합 공정 (P1)과 마찬가지로 1기 또는 2기 이상의 연결된 반응기를 사용한다. 상기 제1 중합 공정 (P1)에서 얻어진 제1 중합체 세그먼트의 공액 디엔계 중합체에 대하여 방향족 비닐 화합물 및 추가의 극성 물질을 첨가하여 연속적으로 중합을 행한다.
- [0214] 제2 중합 공정 (P2)를 종료한 공액 디엔 중합체 용액은 반응기로부터 연속적으로 유출되고, 다음 공정에 보내진다.
- [0215] 송액처는, 예를 들어 후술하는 커플링 공정 (P3)인 것이 바람직하다.
- [0216] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체는, 이하의 방법으로도 제작할 수 있다.
- [0217] 즉, 공액 디엔계 중합체 중에 제1 중합체 세그먼트와 제2 중합체 세그먼트를 형성하기 위해서, 2기 이상의 연속 중합 방법을 사용하여, 예를 들어 제1 중합체 세그먼트를 제작하는 제1 중합 공정 (P1)에 있어서, 제1 반응기에 방향족 비닐 화합물, 공액 디엔 화합물, 중합 개시제 및 극성 물질을 첨가하여 연속적으로 중합을 행하면서, 제2 중합체 세그먼트의 형성 공정인 제2 중합 공정 (P2)에 있어서, 제2 반응기 및 그 이후의 반응기에, 추가의 방향족 비닐 화합물을 첨가하지 않고, 각각의 반응기 중의 중합 공정의 조건을 변경함으로써, 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체를 제작하는 것도 가능하다.
- [0218] 구체적으로는, 하기와 같이 제1 중합 공정 (P1)의 제1 반응기의 중합 반응물을 저하시켜, 제1 중합 공정 (P1)에서 미반응된 공액 디엔 화합물 및 방향족 비닐 화합물을, 제2 중합 공정 (P2) 이후에서 중합시킴으로써, 공액 디엔 중합체 중에 제1 중합체 세그먼트와 제2 중합체 세그먼트를 형성할 수 있다.
- [0219] 보다 구체적으로는 제1 중합 공정 (P1)에서 중합 반응물을 60% 이하로 함으로써, 상술한 바와 같은 제조 방법이 용이하게 된다.
- [0220] 또한, 국제 공개 제2018/128285호에 기재되어 있는 방법에 의하면, 공액 디엔계 중합체 중의 분자량 분포가 저하된다.
- [0221] 공액 디엔계 중합체의 분자량 분포가 1.7 이상이면, 그 가황물의 가공성이 우수한 경향이 있다.
- [0222] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체의 제조 방법에 있어서, 제1 중합 공정 (P1) 후의 제2 중합 공정 (P2)에 있어서, 제1 중합 공정 (P1)에서 얻어진 제1 중합체 세그먼트의 공액 디엔계 중합체에 대하여, 방향족 비닐 화합물 및 추가의 극성 물질을 첨가하여 연속적으로 중합을 행하는 것이 바람직하다. 상기한 제조 방법에서는, 방향족 비닐 화합물을 제1 중합 공정 (P1)에 첨가하여 제2 중합 공정 (P2)를 행하는 제조 방법과 달리, 제1 중합 공정의 중합 반응물을 향상시키는 것이 가능하게 되고, 공액 디엔계 중합체의 분자량 분포를 1.7 이상으로 하는 것이 가능하게 되고, 그 가황물이 가공성이 우수한 것이 되는 경향이 된다.
- [0223] 또한, 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체의 제조 방법에 있어서, 제1 중합 공정 (P1)에서의 중합 반응물은 75% 이상 95% 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 80% 이상 94% 이하이고, 더욱 바람직하게는 85% 이상 93% 이하이다. 2기 이상의 연속 반응기를 사용하여 연속 중합을 행하고, 상기의 중합 반응물로 함으로써, 공액 디엔계 중합체의 분자량 분포를 증가시켜, 그 가황물의 가공성을 향상시킬 수 있는 경향이 있다.
- [0224] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체의 제조 방법에 있어서, 공액 디엔 화합물 및 방향족 비닐 화합물의 총 첨가량에 대한, 상기 제1 중합 공정 (P1)에서 첨가하는 공액 디엔 화합물의 질량 비율이, 20질량% 이상 80질량% 이하인 것이 바람직하고, 30질량% 이상 70질량% 이하가 보다 바람직하고, 40질량% 이상 60질량% 이하가 더욱 바람직하다.

[0225] 상기 범위 내에서 중합 공정을 실시함으로써, 공액 디엔계 중합체에 대한 제1 중합체 세그먼트 비율을 바람직하게는 20질량% 이상 80질량% 이하, 보다 바람직하게는 30질량% 이상 70질량% 이하, 더욱 바람직하게는 40질량% 이상 60질량% 이하로 할 수 있다.

[0226] 제1 중합체 세그먼트 비율이 상기 수치 범위를 만족시킴으로써, 가황물로 했을 때에 내마모 성능이 우수한 것이 되는 경향이 있다.

[0227] 제1 중합 공정 (P1)에서의 중합 반응물은, 하기 식 (7)을 사용하여 산출할 수 있다.

[0228] 예를 들어, 제1 중합 공정 (P1)에서의 중합 반응물은, 제1 중합 공정 (P1)에서 첨가되는 시간당의 공액 디엔 화합물 및 방향족 비닐 화합물의 첨가 총량에 대한, 제1 중합 공정 (P1) 후의 시간당의 공액 디엔계 중합체의 고휘량으로부터 산출할 수 있다.

[0229] 공액 디엔계 중합체 용액 중의 고휘량(m1)은 단위 시간 중에 제1 중합 공정 (P1) 배출구를 흐르는 중합체 용액 중의 불휘발성 성분량으로부터 구해진다.

[0230] 구체적으로는, 제1 중합 공정 (P1) 배출구를 흐르는 중합체 용액의 전량을 3분간 채취하고, 바로 중합 정지제를 첨가한다. 그 후 내열성의 접시 등에 옮겨, 140°C 오븐에서 30분 이상 건조시켰을 때에 잔존하는 고휘물의 질량 M1을 측정한다. 상기 고휘량(m1)은, 하기 식 (7) 및 식 (8)을 합침으로써 구해진다.

$$P1에서의 중합 반응률(\%) = \frac{\text{고형량 } m1[\text{g}/\text{min}]}{1\text{기체 첨가 공액 디엔 화합물}[\text{g}/\text{min}] + 1\text{기체 첨가 방향족 비닐 화합물}[\text{g}/\text{min}]} \quad (7)$$

[0231]

$$P1에서의 중합 반응률(\%) = \frac{\text{고형물의 질량 } M1[\text{g}/3\text{min}] \div 3}{1\text{기체 첨가 공액 디엔 화합물}[\text{g}/\text{min}] + 1\text{기체 첨가 방향족 비닐 화합물}[\text{g}/\text{min}]} \quad (8)$$

[0232]

[0233] 제2 중합체 세그먼트를 형성하는 제2 중합 공정 (P2)에 있어서는, 진술한 바와 같이 방향족 비닐 화합물을 첨가하는 것이 바람직하다.

[0234] 제2 중합 공정 (P2)에서 첨가하는 공액 디엔 화합물의 첨가량에 대한, 방향족 비닐 화합물의 첨가량의 질량 비율을 제어함으로써, 제2 중합체 세그먼트 중의 방향족 비닐 단량체 단위의 비율을 제어할 수 있고, 이에 의해, 고온 영역에서의 공액 디엔계 중합체의 탄성적 성질을 유지하는 것이 가능하게 되는 경향이 있다. 구체적으로는, 상기 질량 비율의 하한값은 0.15 이상이 바람직하고, 0.25 이상이 바람직하고, 0.30 이상이 더욱 바람직하다.

[0235] 제2 중합 공정 (P2)에서 방향족 비닐 화합물의 첨가량을 증가시킴으로써, 공액 디엔계 중합체 중의 제2 중합체 세그먼트 중의 결합 방향족 비닐 단량체 단위량은 증가하고, 그 가황물의 웨트 그립 성능이 우수한 것이 되는 경향이 있다.

[0236] 제2 중합 공정 (P2)에서 첨가하는 공액 디엔 화합물의 첨가량에 대한, 방향족 비닐 화합물의 첨가량의 질량 비율의 상한값은, 0.70 이하인 것이 바람직하고, 0.65 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.60 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0237] 제2 중합 공정 (P2)에서 방향족 비닐 화합물의 첨가량을 소정의 범위로 함으로써, 공액 디엔계 중합체 중의 제2 중합체 세그먼트 중의 결합 방향족 비닐 단량체 단위량을 원하는 범위로 할 수 있고, 그 가황물은 조종 안정성이 우수한 경향이 있다.

[0238] 제2 중합 공정 (P2)에서는 극성 물질을 1종 또는 2종 이상 첨가해도 된다. 이에 의해, 제2 중합체 세그먼트의 결합 공액 디엔 중의 비닐 결합량 Y2가 증가하고, 가황물의 웨트 그립 성능이 향상되는 경향이 있다.

[0239] 제2 중합 공정 (P2)에 있어서는 극성 물질의 첨가량은, 특별히 한정되지 않고, 목적 등에 따라서 선택할 수 있지만, 제1 중합 공정 (P1)에서 첨가한 극성 물질과 합쳐서, 중합 개시제 1몰에 대하여, 0.01몰 이상 100몰 이하인 것이 바람직하다. 또한, 제2 중합 공정 (P2)에 있어서 결합 방향족 비닐 화합물을 반응하고, 결합 방향족 비닐 화합물 단량체를 블록으로 하지 않는 관점에서, 제1 중합 공정 (P1)보다도 제2 중합 공정 (P2)의 극성 물질의 첨가량이 많은 것이 바람직하다. 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 1.0배보다 높고 25배 이하가 바람직

하고, 보다 바람직하게는 1.5배 이상 20배 이하이다.

- [0240] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체의 제조에 있어서는, 제1 중합 공정 (P1)의 전후, 제2 중합 공정 (P2)의 전후에, 각각 소정의 공정을 포함하고 있어도 된다. 예를 들어, 제1 중합체 세그먼트나 제2 중합체 세그먼트와 다른 중합체 세그먼트를 구성하는 중합 공정을 마련해도 된다.
- [0241] 중합 공정은, 후술하는 커플링 공정에서의 변성물의 관점에서, 제1 중합 공정 (P1), 제2 중합 공정 (P2)의 순으로 실시되는 것이 바람직하지만, 이것에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 제2 중합 공정 (P2)를 실시 후, 방향족 비닐 화합물을 첨가하지 않고, 높은 중합 온도에서 제1 중합 공정 (P1)을 실시함으로써, 제2 중합체 세그먼트, 제1 중합체 세그먼트 후에 커플링 공정으로 하는, 변성 공액 디엔계 중합체가 된다.
- [0242] 반응 제어성의 관점에서, 각 중합 공정에서 전화율은 높은 것이 바람직하다.
- [0243] (커플링 공정 (P3))
- [0244] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체의 제조 방법에 있어서는, 상술한 중합 공정을 거쳐서 얻어진 공액 디엔계 중합체의 활성 말단에 대하여, 커플링제, 예를 들어 3관능 이상의 반응성 화합물을 사용하여 커플링을 행하는 공정 및/또는 질소 원자 함유기를 갖는 변성제(바람직하게는, 질소 원자 함유기를 갖는 커플링제)를 사용하여 변성시키는 공정을 실시해도 된다.
- [0245] 이하, 커플링을 행하는 공정 및/또는 변성되는 공정을, 커플링 공정 (P3)이라고 한다.
- [0246] 커플링 공정 (P3)에 있어서는, 공액 디엔계 중합체의 활성 말단의 일단부에 대하여 커플링제 또는 질소 원자를 갖는 변성제로 변성 반응시켜, 변성된 공액 디엔계 중합체를 얻는다.
- [0247] <커플링제>
- [0248] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체의 제조 방법에 있어서, 커플링 공정에서 사용되는 커플링제는, 3관능 이상의 반응성 화합물이면 어떠한 구조의 것이어도 되지만, 바람직하게는 규소 원자를 갖는 3관능 이상의 반응성 화합물이 바람직하다.
- [0249] 규소 원자를 갖는 3관능 이상의 반응성 화합물로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 할로젠화 실란 화합물, 에폭시화 실란 화합물, 비닐화 실란 화합물, 알콕시실란 화합물, 질소 함유기를 포함하는 알콕시실란 화합물 등을 들 수 있고, 아미노알콕시실란 화합물이 바람직하다.
- [0250] 커플링제인 할로젠화 실란 화합물로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 메틸트리클로로실란, 테트라클로로실란, 트리스(트리메틸실록시)클로로실란, 트리스(디메틸아미노)클로로실란, 헥사클로로디실란, 비스(트리클로로실릴)메탄, 1,2-비스(트리클로로실릴)에탄, 1,2-비스(메틸디클로로실릴)에탄, 1,4-비스(트리클로로실릴)부탄, 1,4-비스(메틸디클로로실릴)부탄 등을 들 수 있다.
- [0251] 커플링제인 에폭시화 실란 화합물로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디에톡시실란, 에폭시 변성 실리콘 등을 들 수 있다.
- [0252] <질소 원자 함유기를 갖는 변성제>
- [0253] 질소 원자 함유를 갖는 변성제로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 이소시아나토 화합물, 이소티오시아나토 화합물, 이소시아누르산 유도체, 질소 원자기 함유 카르보닐 화합물, 질소 원자기 함유 비닐 화합물, 질소 원자기 함유 에폭시 화합물 등을 들 수 있다.
- [0254] 질소 원자 함유기를 갖는 변성제에 있어서, 그의 질소 원자 함유기로서는, 바람직하게는 활성 수소를 갖지 않는 아민 화합물이고, 예를 들어 3급 아민 화합물, 상기의 활성 수소를 보호기로 치환한 보호화 아민 화합물, 일반식 $-N=C$ 로 표시되는 이민 화합물 및 상기 질소 원자 함유기와 결합한 알콕시실란 화합물을 들 수 있다.
- [0255] 질소 원자 함유기를 갖는 변성제인 이소시아나토 화합물로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 2,4-톨릴렌 디이소시아나토, 2,6-톨릴렌 디이소시아나토, 디페닐메탄 디이소시아나토, 폴리메릭 타입의 디페닐메탄 디이소시아나토(C-MDI), 페닐이소시아나토, 이소포론 디이소시아나토, 헥사메틸렌 디이소시아나토, 부틸이소시아나토, 1,3,5-벤젠트리이소시아나토 등을 들 수 있다.
- [0256] 질소 원자 함유기를 갖는 변성제인 이소시아누르산 유도체로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 1,3,5-트리스(3-트리메톡시실릴프로필)이소시아누레이트, 1,3,5-트리스(3-트리에톡시실릴프로필)이소시아누레이트,

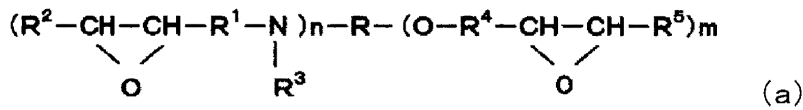
1,3,5-트리(옥시란-2-일)-1,3,5-트리아지난-2,4,6-트리온, 1,3,5-트리스(이소시아나토메틸)-1,3,5-트리아지난-2,4,6-트리온, 1,3,5-트리비닐-1,3,5-트리아지난-2,4,6-트리온 등을 들 수 있다.

[0257] 질소 원자 함유기를 갖는 변성제인 카르보닐 화합물로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 1-메틸-3-에틸-2-이미다졸리디논, 1-메틸-3-(2-메톡시에틸)-2-이미다졸리디논, N-메틸-2-피롤리돈, N-메틸-2-피페리돈, N-메틸-2-퀴놀론, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논, 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논, 메틸-2-피리딜케톤, 메틸-4-피리딜케톤, 프로필-2-피리딜케톤, 디-4-피리딜케톤, 2-벤조일피리딘, N,N,N',N'-테트라메틸요소, N,N-디메틸-N',N'-디페닐요소, N,N-디에틸카르바산메틸, N,N-디에틸아세트아미드, N,N-디메틸-N',N'-디메틸아미노아세트아미드, N,N-디메틸포폴린산아미드, N,N-디메틸이소니코틴산아미드 등을 들 수 있다.

[0258] 질소 원자 함유기를 갖는 변성제인 비닐 화합물로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 N,N-디메틸아크릴아미드, N,N-디메틸메타크릴아미드, N-메틸말레이미드, N-메틸프탈이미드, N,N-비스트리메틸실릴아크릴아미드, 모르폴리노아크릴아미드, 3-(2-디메틸아미노에틸)스티렌, (디메틸아미노)디메틸-4-비닐페닐실란, 4,4'-비닐리덴비스(N,N-디메틸아닐린), 4,4'-비닐리덴비스(N,N-디에틸아닐린), 1,1-비스(4-모르폴리노페닐)에틸렌, 1-페닐-1-(4-N,N-디메틸아미노페닐)에틸렌 등을 들 수 있다.

[0259] 질소 원자 함유기를 갖는 변성제인 에폭시 화합물로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 아미노기에 결합한 에폭시기 함유 탄화수소 화합물을 들 수 있고, 또한 에테르기에 결합한 에폭시기를 가져도 된다.

[0260] 이러한 에폭시 화합물로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 일반식 (a)로 표시되는 에폭시 화합물을 들 수 있다.



[0261]

[0262] 상기 식 (a) 중, R은, 2가 이상의 탄화수소기, 또는, 에테르, 에폭시, 케톤 등의 산소를 갖는 극성기, 티오에테르, 티오케톤 등의 황을 갖는 극성기, 3급 아미노기, 이미노기 등의 질소를 갖는 극성기에서 선택되는 적어도 1종의 극성기를 갖는 2가 이상의 유기기이다.

[0263] 2가 이상의 탄화수소기는, 포화 또는 불포화의 직쇄상, 분지상, 환상이어도 되는 탄화수소기이고, 알킬렌기, 알케닐렌기, 페닐렌기 등을 포함한다. 바람직하게는, 탄소수가 1 내지 20의 탄화수소기이다. 예를 들어, 메틸렌, 에틸렌, 부틸렌, 시클로헥실렌, 1,3-비스(메틸렌)-시클로헥산, 1,3-비스(에틸렌)-시클로헥산, o-, m-, p-페닐렌, m-, p-크실렌, 비스(페닐렌)-메탄 등의 각 기를 들 수 있다.

[0264] 상기 식 (a) 중, R¹, R⁴는, 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기이고, R¹, R⁴는 서로 동일해도 다르게 되어 있어도 된다.

[0265] 상기 식 (a) 중, R², R⁵는, 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기이고, R², R⁵는 서로 동일해도 다르게 되어 있어도 된다.

[0266] 상기 식 (a) 중, R³은 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기, 또는 하기 식 (a1)의 구조이다.

[0267] R¹, R², R³은, 서로 결합한 환상 구조여도 된다.

[0268] 또한, R³이 탄화수소기의 경우, R과 서로 결합한 환상 구조여도 된다. 상기한 환상 구조의 경우, R³에 결합하고 있는 N과 R이 직접 결합하고 있는 형태여도 된다.

있다.

[0281] 본 실시 형태의 효과를 유효하고 또한 확실하게 발휘하는 관점에서, 변성체로서는, 질소 원자 함유기를 갖는 알콕시실란 화합물이 바람직하다. 이러한 변성체는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 3-디메틸아미노프로필트리메톡시실란, 3-디메틸아미노프로필메틸디메톡시실란, 3-디에틸아미노프로필트리에톡시실란, 3-모르폴리노프로필트리메톡시실란, 3-피페리디노프로필트리에톡시실란, 3-헥사메틸렌아미노프로필메틸디에톡시실란, 3-(4-메틸-1-피페라지노)프로필트리에톡시실란, 1-[3-(트리에톡시실릴)-프로필]-3-메틸헥사히드로피리미딘, 3-(4-트리메틸실릴-1-피페라지노)프로필트리에톡시실란, 3-(3-트리에틸실릴-1-이미다졸리디닐)프로필메틸디에톡시실란, 3-(3-트리메틸실릴-1-헥사히드로피리미디닐)프로필트리메톡시실란, 3-디메틸아미노-2-(디메틸아미노메틸)프로필트리메톡시실란, 비스(3-디메톡시메틸실릴프로필)-N-메틸아민, 비스(3-트리메톡시실릴프로필)-N-메틸아민, 비스(3-트리에톡시실릴프로필)메틸아민, 트리스(트리메톡시실릴)아민, 트리스(3-트리메톡시실릴프로필)아민, N,N,N',N'-테트라(3-트리메톡시실릴프로필)에틸렌디아민, 3-이소시아나토프로필트리메톡시실란, 3-시아노프로필트리메톡시실란, 2,2-디메톡시-1-(3-트리메톡시실릴프로필)-1-아자-2-실라시클로펜탄, 2,2-디에톡시-1-(3-트리에톡시실릴프로필)-1-아자-2-실라시클로펜탄, 2,2-디메톡시-1-(4-트리메톡시실릴부틸)-1-아자-2-실라시클로헥산, 2,2-디메톡시-1-(3-디메톡시메틸실릴프로필)-1-아자-2-실라시클로펜탄, 2,2-디메톡시-1-페닐-1-아자-2-실라시클로펜탄, 2,2-디에톡시-1-부틸-1-아자-2-실라시클로펜탄, 2,2-디메톡시-1-메틸-1-아자-2-실라시클로펜탄, 2,2-디메톡시-8-(4-메틸피페라지닐)메틸-1,6-디옥사-2-실라시클로옥탄, 2,2-디메톡시-8-(N,N-디에틸아미노)메틸-1,6-디옥사-2-실라시클로옥탄 등을 들 수 있다.

[0282] 질소 원자 함유기를 갖는 알콕시실란 화합물로서는, 이하의 것을 특히 바람직한 예로서 들 수 있다.

[0283] 구체적으로는, 트리스(3-트리메톡시실릴프로필)아민, 트리스(3-트리에톡시실릴프로필)아민, 트리스(3-트리프로톡시실릴프로필)아민, 비스(3-트리메톡시실릴프로필)-[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]아민, 테트라키스(3-트리메톡시실릴프로필)-1,3-프로판디아민(「N,N,N',N'-테트라키스(3-트리메톡시실릴프로필)-1,3-프로판디아민」이라고도 한다.), 트리스(3-트리메톡시실릴프로필)-[3-(1-메톡시-2-트리메틸실릴-1-실라-2-아자시클로펜탄)프로필]-1,3-프로판디아민, 트리스(3-트리메톡시실릴프로필)-[3-(1-메톡시-2-메틸-1-실라-2-아자시클로펜탄)프로필]-1,3-프로판디아민, 비스(3-트리에톡시실릴프로필)-[3-(2,2-디에톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-[3-(1-에톡시-2-트리메틸실릴-1-실라-2-아자시클로펜탄)프로필]-1,3-프로판디아민, 테트라키스(3-트리메톡시실릴프로필)-1,3-비스아미노메틸시클로헥산, 트리스(3-트리메톡시실릴프로필)-[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-1,3-비스아미노메틸시클로헥산, 테트라키스(3-트리메톡시실릴프로필)-1,6-헥사메틸렌디아민, 펜타키스(3-트리메톡시실릴프로필)-디에틸렌트리아민, 트리스(3-트리메톡시실릴프로필)-메틸-1,3-프로판디아민, 테트라키스[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]실란, 비스(3-트리메톡시실릴프로필)-비스[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]실란, 트리스[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-[3-트리메톡시실릴프로필]실란, 트리스[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-[3-(1-메톡시-2-트리메틸실릴-1-실라-2-아자시클로펜탄)프로필]실란, 3-트리스[2-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)에톡시]실릴-1-트리메톡시실릴프로판, 1-[3-(1-메톡시-2-트리메틸실릴-1-실라-2-아자시클로펜탄)프로필]-3,4,5-트리스(3-트리메톡시실릴프로필)-시클로헥산, 1-[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-3,4,5-트리스(3-트리메톡시실릴프로필)-시클로헥산, 3,4,5-트리스(3-트리메톡시실릴프로필)-시클로헥실-[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]에테르, (3-트리메톡시실릴프로필)포스페이트, 비스(3-트리메톡시실릴프로필)-[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]포스페이트를 들 수 있다.

[0284] 또한, 비스[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-[3-트리메톡시실릴프로필]포스페이트, 트리스[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]포스페이트, N-(1,3-디메틸부틸리덴)-3-(트리에톡시실릴)-1-프로판아민, N-(1,3-디메틸부틸리덴)-3-(트리메톡시실릴)-1-프로판아민, N-벤질리덴-3-(트리에톡시실릴)프로판-1-아민, N-벤질리덴-3-(트리메톡시실릴)프로판-1-아민, 1,1-(1,4-페닐렌)비스(N-(3(트리에톡시실릴)프로필)메탄아민), 1,1-(1,4-페닐렌)비스(N-(3(트리메톡시실릴)프로필)메탄아민), 2-메톡시-2-메틸-1-(벤질리덴아미노에틸)-1-아자-2-실라시클로펜탄 및 2-메톡시-2-메틸-1-(4-메톡시벤질리덴아미노에틸)-1-아자-2-실라시클로펜탄을 들 수 있다.

[0285] 또한, 1-메틸-4-[3-(트리메톡시실릴)프로필]피페라진, 1-메틸-4-[3-(트리에톡시실릴)프로필]피페라진, 1-메틸-4-[3-(메틸디메톡시실릴)프로필]피페라진, 3,3'-(1,1,3,3-테트라메톡시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디메틸프로판-1-아민), 3,3'-(1,1,3,3-테트라에톡시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디메틸프로판-1-아민), 3,3'-(1,1,3,3-테

트라프로폭시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디메틸프로판-1-아민), 3,3'-(1,1,3,3-테트라메톡시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디에틸프로판-1-아민), 3,3'-(1,1,3,3-테트라메톡시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디프로필프로판-1-아민), 3,3'-(1,1,3,3-테트라에톡시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디에틸프로판-1-아민)을 들 수 있다.

[0286] 게다가, 3,3'-(1,1,3,3-테트라프로폭시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디에틸프로판-1-아민), 3,3'-(1,1,3,3-테트라에톡시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디프로필프로판-1-아민), 3,3'-(1,1,3,3-테트라프로폭시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디프로필프로판-1-아민), 3,3'-(1,1,3,3-테트라메톡시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디에틸메탄-1-아민), 3,3'-(1,1,3,3-테트라에톡시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디에틸메탄-1-아민), 3,3'-(1,1,3,3-테트라프로폭시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디에틸메탄-1-아민), 3,3'-(1,1,3,3-테트라메톡시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디메틸메탄-1-아민), 3,3'-(1,1,3,3-테트라메톡시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디프로필메탄-1-아민), 3,3'-(1,1,3,3-테트라프로폭시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디메틸메탄-1-아민), 3,3'-(1,1,3,3-테트라프로폭시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디프로필메탄-1-아민), 3,3'-(1,1,3,3-테트라에톡시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디메틸메탄-1-아민), 3,3'-(1,1,3,3-테트라에톡시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디프로필메탄-1-아민), 1,3-비스(3-(1H-이미다졸-1-일)프로필)1,1,3,3-테트라메톡시디실록산, 1,3-비스(3-(1H-이미다졸-1-일)프로필)1,1,3,3-테트라에톡시디실록산 및 1,3-비스(3-(1H-이미다졸-1-일)프로필)1,1,3,3-테트라프로폭시디실록산을 들 수 있다.

[0287] 질소 원자를 함유하는 기를 갖는 커플링 변성제 중, 활성 수소를 보호기로 치환한 보호화 아민 화합물로서는, 알콕시실란 및 보호화 아민을 분자 중에 갖는 화합물을 들 수 있다.

[0288] 그러한 화합물로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 N,N-비스(트리메틸실릴)아미노프로필트리메톡시실란, N,N-비스(트리메틸실릴)아미노프로필메틸디메톡시실란, N,N-비스(트리메틸실릴)아미노프로필트리에톡시실란, N,N-비스(트리메틸실릴)아미노프로필메틸디에톡시실란, N,N-비스(트리메틸실릴)아미노에틸메틸디에톡시실란, N,N-비스(트리에틸실릴)아미노프로필메틸디에톡시실란, 3-(4-트리메틸실릴-1-피페라지노)프로필트리에톡시실란, 3-(3-트리에틸실릴-1-이미다졸리디닐)프로필메틸디에톡시실란, 3-(3-트리메틸실릴-1-헥사히드로피리미디닐)프로필트리메톡시실란, 2,2-디메톡시-1-(3-트리메톡시실릴프로필)-1-아자-2-실라시클로펜탄, 2,2-디에톡시-1-(3-트리에톡시실릴프로필)-1-아자-2-실라시클로펜탄, 2,2-디메톡시-1-(4-트리메톡시실릴부틸)-1-아자-2-실라시클로헥산, 2,2-디메톡시-1-(3-디메톡시메틸실릴프로필)-1-아자-2-실라시클로펜탄, 2,2-디메톡시-1-페닐-1-아자-2-실라시클로펜탄, 2,2-디에톡시-1-부틸-1-아자-2-실라시클로펜탄, 2,2-디메톡시-1-메틸-1-아자-2-실라시클로펜탄을 들 수 있다.

[0289] 또한, 예를 들어 N-(1,3-디메틸부틸리덴)-3-메틸(디메톡시실릴)-1-프로판아민, N-(1,3-디메틸부틸리덴)-3-메틸(디에톡시실릴)-1-프로판아민, N-(1-메틸에틸리덴)-3-(트리에톡시실릴)-1-프로판아민, N-(1-메틸에틸리덴)-3-(트리메톡시실릴)-1-프로판아민, N-(1-메틸에틸리덴)-3-메틸(디메톡시실릴)-1-프로판아민, N-에틸리덴-3-(트리에톡시실릴)-1-프로판아민, N-에틸리덴-3-(트리메톡시실릴)-1-프로판아민, N-에틸리덴-3-메틸(디메톡시실릴)-1-프로판아민, N-에틸리덴-3-메틸(디에톡시실릴)-1-프로판아민, N-(1-메틸프로필리덴)-3-(트리에톡시실릴)-1-프로판아민, N-(1-메틸프로필리덴)-3-(트리메톡시실릴)-1-프로판아민, N-(1-메틸프로필리덴)-3-메틸(디메톡시실릴)-1-프로판아민, N-(1-메틸프로필리덴)-3-메틸(디에톡시실릴)-1-프로판아민, N-벤질리덴-3-메틸(디메톡시실릴)프로판-1-아민, N-벤질리덴-3-메틸(디에톡시실릴)프로판-1-아민, N-4-메틸벤질리덴-3-(트리에톡시실릴)프로판-1-아민, N-4-메틸벤질리덴-3-(트리메톡시실릴)프로판-1-아민, N-4-메틸벤질리덴-3-메틸(디메톡시실릴)프로판-1-아민, N-4-메틸벤질리덴-3-메틸(디에톡시실릴)프로판-1-아민, N-나프틸리덴-3-(트리에톡시실릴)프로판-1-아민, N-나프틸리덴-3-(트리메톡시실릴)프로판-1-아민, N-나프틸리덴-3-메틸(디메톡시실릴)프로판-1-아민, 1,1-(1,4-페닐렌)비스(N-(3메틸(디메톡시실릴)프로필)메탄아민), 1,1-(1,4-페닐렌)비스(N-(3메틸(디에톡시실릴)프로필)메탄아민), 2-에톡시-2-메틸-1-(벤질리덴아미노에틸)-1-아자-2-실라시클로펜탄 및 2-메톡시-2-메틸-1-(메틸이소부틸리덴아미노에틸)-1-아자-2-실라시클로펜탄, 1-트리메틸실릴-4-[3-(트리메톡시실릴)프로필]피페라진, 1-트리메틸실릴-4-[3-(트리에톡시실릴)프로필]피페라진을 들 수 있다.

[0290] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체의 제조 방법에 있어서, 커플링 공정을 행하는 경우, 상기 커플링 공정에 있어서는, 하기 식 (A) 내지 (D)의 어느 것으로 표시되는 질소 원자 함유기를 갖는 변성제를 사용하는 것이 더욱 바람직하다.

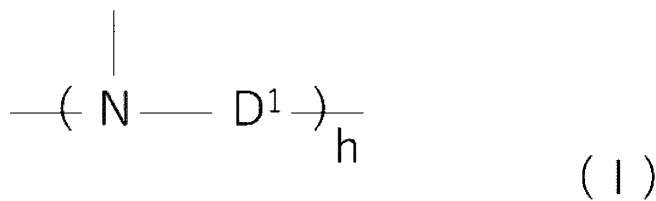
는 관점, 그리고 가공성을 높이는 관점에서, 상기 식 (A) 중, a가 3인 것이 바람직하다.

[0315] 상기 식 (A)로 표시되는 커플링 변성제를 사용한 커플링 공정에서의, 반응 온도 및 반응 시간에 대해서는, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 0℃ 이상 120℃ 이하에서, 바람직하게는 30초 이상 반응시킨다.

[0316] 상기 식 (A)로 표시되는 커플링 변성제의 첨가량은, 상기 식 (A)로 표시되는 화합물 중의 실릴기에 결합한 알콕시기의 합계 몰수가, 중합 개시제의 첨가 몰수의 0.2배 이상 2.0배 이하가 되는 범위인 것이 바람직하고, 0.3배 이상 1.5배 이하가 되는 범위인 것이 보다 바람직하고, 0.4배 이상 1.0배 이하가 되는 범위인 것이 더욱 바람직하다. 얻어지는 변성된 공액 디엔계 중합체의, 분자량을 한층 바람직한 범위로 하는 관점에서, 0.2배 이상으로 하는 것이 바람직하고, 장기 보관 시의 저장 안정성의 관점에서, 2.0배 이하로 하는 것이 바람직하다.

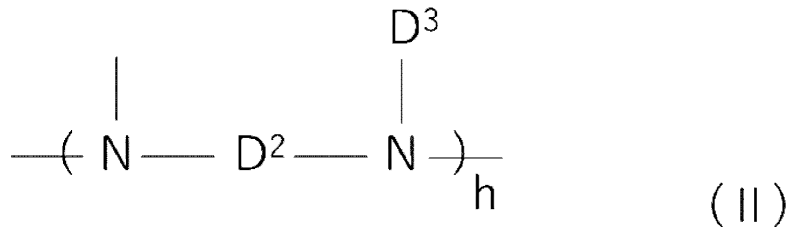
[0317] 보다 구체적으로는, 상기 식 (A)로 표시되는 커플링 변성제의 몰수는, 중합 개시제의 몰수에 대하여, 바람직하게는 0.1배 이상 1.0배 이하가 되도록 중합 개시제 및 상기 식 (A)로 표시되는 커플링 변성제의 첨가량을 조정하면 된다.

[0318] 상기 식 (B) 중, A는, 바람직하게는 하기 식 (I) 내지 (IV)의 어느 것으로 표시된다.



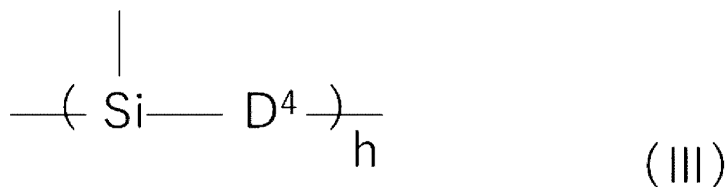
[0319]

[0320] 상기 식 (I) 중, D¹은, 단결합 또는 탄소수 1 내지 20의 2가의 탄화수소기를 나타내고, h는, 1 내지 10의 정수를 나타낸다. 복수 존재하는 경우의 D¹은, 각각 독립하고 있다.



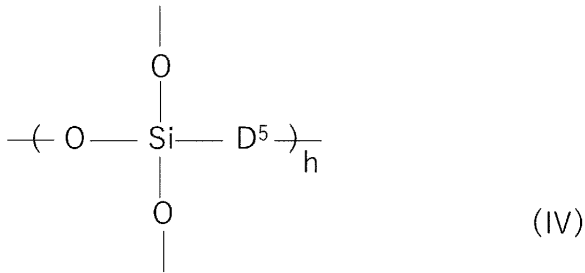
[0321]

[0322] 상기 식 (II) 중, D²는, 단결합 또는 탄소수 1 내지 20의 2가의 탄화수소기를 나타낸다. D³은, 탄소수 1 내지 20의 알킬기를 나타낸다. h는, 1 내지 10의 정수를 나타낸다. 각각 복수 존재하는 경우의 D² 및 D³은, 각각 독립하고 있다.



[0323]

[0324] 상기 식 (III) 중, D⁴는, 단결합 또는 탄소수 1 내지 20의 2가의 탄화수소기를 나타낸다. h는, 1 내지 10의 정수를 나타낸다. 복수 존재하는 경우의 D⁴는, 각각 독립하고 있다.



[0325]

[0326]

상기 식 (IV) 중, D⁵는, 단결합 또는 탄소수 1 내지 20의 2가의 탄화수소기를 나타낸다. h는, 1 내지 10의 정수를 나타낸다. 복수 존재하는 경우의 D⁵는, 각각 독립하고 있다.

[0327]

상기 식 (B)에 있어서, A가 식 (I)로 표시되는 경우의 커플링 변성체로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 트리스(3-트리메톡시실릴프로필)아민, 비스(3-트리메톡시실릴프로필)-[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]아민, 비스[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-(3-트리메톡시실릴프로필)아민, 트리스[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]아민, 트리스(3-에톡시실릴프로필)아민, 비스(3-트리에톡시실릴프로필)-[3-(2,2-디에톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]아민, 비스[3-(2,2-디에톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-(3-트리에톡시실릴프로필)아민, 트리스[3-(2,2-디에톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]아민, 테트라키스(3-트리메톡시실릴프로필)-1,3-프로판디아민, 트리스(3-트리메톡시실릴프로필)-[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-1,3-프로판디아민, 비스(3-트리메톡시실릴프로필)-비스[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-1,3-프로판디아민, 트리스[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-(3-트리메톡시실릴프로필)-1,3-프로판디아민을 들 수 있다.

[0328]

또한, 예를 들어 테트라키스[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-1,3-프로판디아민, 트리스(3-트리메톡시실릴프로필)-[3-(1-메톡시-2-트리메틸실릴-1-실라-2-아자시클로펜탄)프로필]-1,3-프로판디아민, 비스(3-트리메톡시실릴프로필)-[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-[3-(1-메톡시-2-트리메틸실릴-1-실라-2-아자시클로펜탄)프로필]-1,3-프로판디아민, 비스[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-(3-트리메톡시실릴프로필)-[3-(1-메톡시-2-트리메틸실릴-1-실라-2-아자시클로펜탄)프로필]-1,3-프로판디아민, 트리스[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-[3-(1-메톡시-2-트리메틸실릴-1-실라-2-아자시클로펜탄)프로필]-1,3-프로판디아민, 테트라키스(3-트리에톡시실릴프로필)-1,3-프로판디아민, 트리스(3-트리에톡시실릴프로필)-[3-(2,2-디에톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-1,3-프로판디아민을 들 수 있다.

[0329]

또한, 예를 들어 비스(3-트리에톡시실릴프로필)-비스[3-(2,2-디에톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-1,3-프로판디아민, 트리스[3-(2,2-디에톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-(3-트리에톡시실릴프로필)-1,3-프로판디아민, 테트라키스[3-(2,2-디에톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-1,3-프로판디아민, 트리스(3-트리에톡시실릴프로필)-[3-(1-에톡시-2-트리메틸실릴-1-실라-2-아자시클로펜탄)프로필]-1,3-프로판디아민, 비스(3-트리에톡시실릴프로필)-[3-(2,2-디에톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-[3-(1-에톡시-2-트리메틸실릴-1-실라-2-아자시클로펜탄)프로필]-1,3-프로판디아민, 비스[3-(2,2-디에톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-(3-트리에톡시실릴프로필)-[3-(1-에톡시-2-트리메틸실릴-1-실라-2-아자시클로펜탄)프로필]-1,3-프로판디아민, 트리스[3-(2,2-디에톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-[3-(1-에톡시-2-트리메틸실릴-1-실라-2-아자시클로펜탄)프로필]-1,3-프로판디아민, 테트라키스(3-트리메톡시실릴프로필)-1,3-비스아미노메틸시클로hex산을 들 수 있다.

[0330]

게다가, 예를 들어 트리스(3-트리메톡시실릴프로필)-[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-1,3-비스아미노메틸시클로hex산, 비스(3-트리메톡시실릴프로필)-비스[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-1,3-비스아미노메틸시클로hex산, 트리스[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-(3-트리메톡시실릴프로필)-1,3-비스아미노메틸시클로hex산, 테트라키스[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-1,3-프로판디아민, 트리스(3-트리메톡시실릴프로필)-[3-(1-메톡시-2-트리메틸실릴-1-실라-2-아자시클로펜탄)프로필]-1,3-비스아미노메틸시클로hex산, 비스(3-트리메톡시실릴프로필)-[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-[3-(1-메톡시-2-트리메틸실릴-1-실라-2-아자시클로펜탄)프로필]-1,3-비스아미노메틸시클로hex산, 비스[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-(3-트리메톡시실릴프로필)-[3-(1-메톡시-2-트리메틸실릴-1-실라-2-아자시클로펜탄)프로필]-1,3-비스아미노메틸시클로hex산을 들 수 있다.

- [0331] 또한 추가로, 예를 들어 트리스[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-[3-(1-메톡시-2-트리메틸실릴-1-실라-2-아자시클로펜탄)프로필]-1,3-비스아미노메틸시클로hex산, 테트라키스(3-트리메톡시실릴프로필)-1,3-프로판디아민, 트리스(3-트리메톡시실릴프로필)-[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-1,3-비스아미노메틸시클로hex산, 비스(3-트리메톡시실릴프로필)-비스[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-1,3-비스아미노메틸시클로hex산, 트리스[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-[3-트리메톡시실릴프로필]-1,3-프로판디아민, 테트라키스[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-1,3-프로판디아민, 트리스(3-트리메톡시실릴프로필)-[3-(1-메톡시-2-트리메틸실릴-1-실라-2-아자시클로펜탄)프로필]-1,3-비스아미노메틸시클로hex산, 비스(3-트리메톡시실릴프로필)-[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-[3-(1-메톡시-2-트리메틸실릴-1-실라-2-아자시클로펜탄)프로필]-1,3-비스아미노메틸시클로hex산, 비스[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-[3-트리메톡시실릴프로필]-[3-(1-메톡시-2-트리메틸실릴-1-실라-2-아자시클로펜탄)프로필]-1,3-비스아미노메틸시클로hex산, 트리스[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-[3-(1-메톡시-2-트리메틸실릴-1-실라-2-아자시클로펜탄)프로필]-1,3-비스아미노메틸시클로hex산, 테트라키스(3-트리메톡시실릴프로필)-1,6-헥사메틸렌디아민 및 펜타키스(3-트리메톡시실릴프로필)-디에틸렌트리아민을 들 수 있다.
- [0332] 상기 식 (B)에 있어서, A가 식 (II)로 표시되는 경우의 커플링 변성체로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 트리스(3-트리메톡시실릴프로필)-메틸-1,3-프로판디아민, 비스(2-트리메톡시실릴프로필)-[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-메틸-1,3-프로판디아민, 비스[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-[3-트리메톡시실릴프로필]-메틸-1,3-프로판디아민, 트리스(3-트리메톡시실릴프로필)-메틸-1,3-프로판디아민, 비스(2-트리메톡시실릴프로필)-[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-메틸-1,3-프로판디아민, 비스[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-[3-트리메톡시실릴프로필]-메틸-1,3-프로판디아민, $N^1, N^{1'}$ -[프로판-1,3-디일]비스(N^1 -메틸- N^3, N^3 -비스(3-트리메톡시실릴)프로필)-1,3-프로판디아민 및 N^1 -[3-(비스(3-트리메톡시실릴)프로필)아미노]프로필)- N^1 -메틸- N^3 -[3-(메틸(3-트리메톡시실릴)프로필)아미노]프로필)- N^3 -[3-(트리메톡시실릴)프로필]-1,3-프로판디아민을 들 수 있다.
- [0333] 상기 식 (B)에 있어서, A가 식 (III)으로 표시되는 경우의 커플링 변성체로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 테트라키스[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]실란, 트리스[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-[3-트리메톡시실릴프로필]실란, 트리스[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-[3-(1-메톡시-2-트리메틸실릴-1-실라-2-아자시클로펜탄)프로필]실란, 비스(3-트리메톡시실릴프로필)-비스[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]실란, (3-트리메톡시실릴)-[3-(1-메톡시-2-트리메틸실릴-1-실라-2-아자시클로펜탄)-비스[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]실란, 비스[3-(1-메톡시-2-트리메틸실릴-1-실라-2-아자시클로펜탄)-비스[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]실란, 트리스(3-트리메톡시실릴프로필)-[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]실란, 비스(3-트리메톡시실릴프로필)-[3-(1-메톡시-2-트리메틸실릴-1-실라-2-아자시클로펜탄)프로필]-[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]실란, 비스[3-(1-메톡시-2-트리메틸실릴-1-실라-2-아자시클로펜탄)프로필]-비스(3-트리메톡시실릴프로필)실란 및 비스(3-트리메톡시실릴프로필)-비스[3-(1-메톡시-2-메틸-1-실라-2-아자시클로펜탄)프로필]실란을 들 수 있다.
- [0334] 상기 식 (B)에 있어서, A가 식 (IV)로 표시되는 경우의 커플링 변성체로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 3-트리스[2-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)에톡시]실릴-1-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로판 및 3-트리스[2-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)에톡시]실릴-1-트리메톡시실릴프로판을 들 수 있다.
- [0335] 상기 식 (B)로 표시되는 변성체의 첨가량은, 중합 개시제의 첨가 몰수와 상기 식 (B)로 표시되는 변성체의 첨가 몰수의 비를 기준으로 하여 정하는 것이 바람직하다. 그렇게 함으로써, 공액 디엔계 중합체와, 변성체를, 원하는 화학양론 비율로 반응시키도록 조정할 수 있다.
- [0336] 보다 구체적으로는, 중합 개시제의 몰수에 대하여, 상기 식 (B)로 표시되는 커플링 변성체의 몰수가, 바람직하게는 0.012배 이상 1.0배 이하, 보다 바람직하게는 0.02배 이상과 0.5배 이하가 되도록, 중합 개시제 및 상기 식 (B)로 표시되는 커플링 변성체의 첨가량을 조정하면 된다. 이 경우, 상기 식 (B)에 있어서, 변성체의 관능기 수(예를 들어, i 및 j 가 2 이상이며, w 및 x 가 복수 존재하는 경우에, 그것들 f 및 g 가 각각 동등할 때, $f \times$

$i+(g+1) \times j+k$ 이다)가, 5 내지 10의 정수인 것이 바람직하고, 6 내지 10의 정수인 것이 보다 바람직하다. 얻어지는 변성된 공액 디엔계 중합체의 분자량을 바람직한 범위로 하는 관점에서, 0.012배 이상으로 하는 것이 바람직하다. 또한, 장기 보관 시의 저장 안정성의 관점에서, 0.2배 이하로 하는 것이 바람직하다.

- [0337] 이들 중에서도, 변성된 공액 디엔계 중합체와 실리카 등의 무기 충전제의 반응성 및 상호 작용을 높이는 관점, 그리고 가공성을 높이는 관점에서, 상기 식 (B) 중, i , j 및 k 가 모두 3인 것이 바람직하다.
- [0338] 상기 식 (C)로 표시되는 커플링 변성제로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 트리스(3-트리메톡시실릴프로필)아민, 트리스(3-메틸디메톡시실릴프로필)아민, 트리스(3-트리에톡시실릴프로필)아민, 트리스(3-메틸디에톡시실릴프로필)아민, 트리스(트리메톡시실릴메틸)아민, 트리스(2-트리메톡시실릴에틸)아민 및 트리스(4-트리메톡시실릴부틸)아민을 들 수 있다.
- [0339] 상기 식 (C)로 표시되는 커플링 변성제를 사용한 커플링 공정에서의, 반응 온도 및 반응 시간에 대해서는, 이하에 한정되지 않지만, 바람직하게는 0°C 이상 120°C 이하에서, 바람직하게는 30초 이상 반응시킨다.
- [0340] 상기 식 (C)로 표시되는 커플링 변성제의 첨가량은, 상기 식 (C)로 표시되는 화합물 중의 실릴기에 결합한 알콕 시기의 합계 몰수가, 중합 개시제의 첨가 몰수의 0.1배 이상 2.0배 이하가 되는 범위인 것이 바람직하고, 0.2배 이상 1.0배 이하가 되는 범위인 것이 보다 바람직하고, 0.3배 이상 0.5배 이하가 되는 범위인 것이 더욱 바람직하다. 얻어지는 변성 공액 디엔계 중합체의 분자량 관점에서, 0.1배 이상으로 하는 것이 바람직하다. 또한, 장기 보관 시의 저장 안정성의 관점에서, 2.0배 이하로 하는 것이 바람직하다.
- [0341] 상기 식 (D)로 표시되는 커플링 변성제로서는, 예를 들어 3,3'-(1,1,3,3-테트라메톡시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디메틸프로판-1-아민), 3,3'-(1,1,3,3-테트라에톡시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디메틸프로판-1-아민), 3,3'-(1,1,3,3-테트라프로톡시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디메틸프로판-1-아민), 3,3'-(1,1,3,3-테트라메톡시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디에틸프로판-1-아민), 3,3'-(1,1,3,3-테트라메톡시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디프로필프로판-1-아민), 3,3'-(1,1,3,3-테트라에톡시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디에틸프로판-1-아민)을 들 수 있다.
- [0342] 상기 식 (D)로 표시되는 커플링 변성제를 사용한 커플링 공정에서의, 반응 온도 및 반응 시간에 대해서는, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 0°C 이상 120°C 이하에서, 바람직하게는 30초 이상 반응시킨다.
- [0343] 상기 식 (D)로 표시되는 커플링 변성제의 첨가량은, 상기 식 (D)로 표시되는 화합물 중의 실릴기에 결합한 알콕 시기의 합계 몰수가, 중합 개시제의 첨가 몰수의 0.25배 이상 2.0배 이하가 되는 범위인 것이 바람직하고, 0.3배 이상 1배 이하가 되는 범위인 것이 보다 바람직하고, 0.35 이상 0.5배 이하가 되는 범위인 것이 더욱 바람직하다. 얻어지는 변성된 공액 디엔계 중합체의 분자량의 관점에서, 장기 보관 시의 저장 안정성의 관점에서, 2.0배 이하로 하는 것이 바람직하다.
- [0344] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체의 제조 방법은, 커플링 공정 후, 및/또는 커플링 공정 전에, 축합 촉진제를 첨가함으로써, 축합 반응을 발생시키는 축합 반응 공정을 갖고 있어도 된다.
- [0345] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체의 제조 방법에 있어서, 커플링 공정의 후, 중합체 용액에, 필요에 따라, 실활제, 및/또는 중화제 등을 첨가해도 된다.
- [0346] 실활제로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 물, 그리고 메탄올, 에탄올 및 이소프로판올 등의 알코올 등을 들 수 있다.
- [0347] 중화제로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 스테아르산, 올레산 및 버사트산(탄소수가 9 내지 11개이고, 또한, 탄소수가 10개인 것을 주성분으로 하는, 분지가 많은 카르복실산의 혼합물) 등의 카르복실산, 무기산의 수용액, 그리고 탄산 가스를 들 수 있다.
- [0348] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체는, 중합 후의 겔 생성을 방지하는 관점 및 가공 시의 안정성을 향상시키는 관점에서, 고무용 안정제를 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0349] 고무용 안정제로서는, 이하에 한정되지 않고, 공지된 것을 사용할 수 있지만, 예를 들어 2,6-디-tert-부틸-4-히드록시톨루엔(BHT), n-옥타데실-3-(4'-히드록시-3',5'-디-tert-부틸페놀)프로피네이트, 2-메틸-4,6-비스[(옥틸티오)메틸]페놀 등의 산화 방지제가 바람직하다.
- [0350] (중합체 용액으로부터 취득하는 공정)

- [0351] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체의 제조 방법에 있어서는, 얻어진 공액 디엔계 중합체를, 중합체 용액으로부터 취득하는 공정을 갖고 있어도 된다. 중합체 용액으로부터 공액 디엔계 중합체를 취득하는 방법으로서, 공지된 방법을 사용할 수 있지만, 예를 들어 이하와 같은 방법을 사용해도 된다. 스팀 스트리핑 등으로 용매를 분리한 후, 공액 디엔계 중합체를 여과 분별하고, 또한 그것을 탈수 및 건조함으로써 공액 디엔계 중합체를 얻는 방법, 플러싱 탱크에서 농축하고, 또한 벤트 압출기 등에서 탈휘함으로써 공액 디엔계 중합체를 얻는 방법 및 드럼 드라이어 등으로 직접 탈휘함으로써 공액 디엔계 중합체를 얻는 방법 등을 들 수 있다.
- [0352] (신전 공액 디엔계 중합체를 얻는 공정)
- [0353] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체의 제조 방법에 있어서는, 제조된 공액 디엔계 중합체에, 또한 신전유, 액상 고무 및 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 어느 것을 첨가하여 신전 공액 디엔계 중합체로 해도 된다.
- [0354] 또한, 신전 공액 디엔계 중합체에는, 오일을 함유시킨 유전 공액 디엔계 중합체뿐만 아니라, 오일 이외의 액상 폴리부타디엔이나 각종 수지를 함유시킨 것도 포함된다.
- [0355] 이에 의해, 공액 디엔계 중합체의 가공성을 보다 개선할 수 있다.
- [0356] 신전유를 공액 디엔계 중합체에 첨가하는 방법으로서, 이하의 방법에 한정되지 않지만, 신전유를 공액 디엔계 중합체 용액에 첨가하고, 혼합하여, 신전 중합체 용액으로 한 것을 탈용매하는 방법이 바람직하다.
- [0357] 신전유로서는, 예를 들어 아로마유, 나프텐유, 파라핀유, 식물유 등을 들 수 있다. 식물유는, 아마인유, 홍화유, 대두유, 옥수수유, 면실유, 피마자유, 동유, 송근유, 해바라기유, 야자유, 올리브유, 코코넛유, 낙화생유 및 포도 종자유로 이루어지는 군에서 선택되는 기름으로 만들 수 있다. 이들 중에서도, 환경 안전상의 관점, 그리고 오일 블리드 방지 및 웨트 그립 성능의 관점에서, IP346법에 의한 다환 방향족(PCA) 성분이 3질량% 이하인 아로마 대체 기름이 바람직하다.
- [0358] 아로마 대체 기름으로서, 예를 들어 Kautschuk Gummi Kunststoffe 52(12) 799(1999)에 나타내는 TDAE(Treated Distillate Aromatic Extracts), MES(Mild Extraction Solvate) 등 외에, RAE(Residual Aromatic Extracts)를 들 수 있다.
- [0359] 액상 고무로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 액상 폴리부타디엔, 액상, 스티렌-부타디엔 고무 등을 들 수 있다.
- [0360] 수지로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 방향족계 석유 수지, 쿠마론·인덴 수지, 테르펜계 수지, 로진 유도체(동유 수지를 포함한다), 톨유, 톨유의 유도체, 로진 에스테르 수지, 천연 및 합성의 테르펜 수지, 지방족 탄화수소 수지, 방향족 탄화수소 수지, 혼합 지방족-방향족 탄화수소 수지, 쿠마린-인덴 수지, 페놀 수지, p-tert-부틸페놀-아세틸렌 수지, 페놀-포름알데히드 수지, 크실렌-포름알데히드 수지, 모노올레핀의 올리고머, 디올레핀의 올리고머, 수소화 방향족 탄화수소 수지, 환식 지방족 탄화수소 수지, 수소화 탄화수소 수지, 수소화 동유 수지, 수소화유 수지, 수소화유 수지와 단관능 또는 다관능 알코올의 에스테르 등을 들 수 있다.
- [0361] 이들 수지는, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0362] 수소화하는 경우, 불포화기를 모두 수소 첨가해도 되고, 일부, 남겨도 된다.
- [0363] 신전유, 액상 고무 및 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 어느 것의 첨가량은, 특별히 한정되지 않지만, 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체 100질량부에 대하여, 1 내지 60질량부가 바람직하고, 10 내지 60질량부가 보다 바람직하고, 15 내지 37.5질량부가 더욱 바람직하다.
- [0364] [고무 조성물]
- [0365] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체는, 충전제를 첨가하여 고무 조성물(이하, 본 실시 형태의 고무 조성물이라고 기재하는 경우가 있다.)로 할 수 있다.
- [0366] 본 실시 형태의 고무 조성물은, 상술한 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체를 포함하는 고무 성분과, 상기 고무 성분 100질량부에 대하여 5.0질량부 이상 150질량부 이하의 충전제를 포함하고, 고무 성분은, 고무 성분의 총량 100질량부에 대하여, 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체를 10질량부 이상 포함하는 것으로 하는 것이 바람직하다. 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체를 포함하는 고무 성분에 충전제를 분산시킴으로써, 가황할 때의 가공성이 한층 우수하고, 그 가황물의 저히스테리시스 손실성, 파괴 특성 및 내마모성이 한층 우수한 고무 조성물을 얻을 수 있다. 또한, 고무 성분이 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체를 소정의 비율로 포함함으로써, 저히스

테리시스 손실 성능, 가공성 및 내마모성이 한층 향상되는 경향이 있다.

- [0367] 충전제로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 실리카계 무기 충전제, 카본 블랙, 금속 산화물 및 금속 수산화물을 들 수 있다. 이들 중에서도, 실리카계 무기 충전제가 바람직하다. 특히, 본 실시 형태의 고무 조성물이, 타이어, 방진 고무 등의 자동차 부품, 구두 등의 가황 고무 용도에 사용하는 경우에는, 실리카계 무기 충전제를 포함하는 것이 바람직하다. 이러한 충전제는 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0368] 실리카계 무기 충전제로서는, 특별히 한정되지 않고, 공지된 것을 사용할 수 있지만, SiO₂ 또는 Si₃Al을 구성 단위로 포함하는 고체 입자가 바람직하고, SiO₂ 또는 Si₃Al을 구성 단위의 주성분으로서 포함하는 고체 입자가 보다 바람직하다. 여기서, 주성분이란, 실리카계 무기 충전제 중에 50질량% 초과, 바람직하게는 70질량% 이상, 보다 바람직하게는 80질량% 이상 함유되는 성분을 말한다.
- [0369] 실리카계 무기 충전제로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 실리카, 클레이, 탈크, 마이카, 규조토, 월라스토나이트, 몬모릴로나이트, 제올라이트 및 유리 섬유 등의 무기 섬유상 물질을 들 수 있다. 또한, 표면을 소수화한 실리카계 무기 충전제 및 실리카계 무기 충전제와 실리카계 이외의 무기 충전제와의 혼합물을 사용해도 된다. 이들 중에서도, 본 실시 형태의 고무 조성물의 강도 및 내마모성이 한층 향상되는 관점에서, 실리카 또는 유리 섬유가 바람직하고, 실리카가 보다 바람직하다. 실리카로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 건식 실리카, 습식 실리카 및 합성 규산염 실리카를 들 수 있다. 이들의 실리카 중에서도, 고무 조성물의 파괴 강도가 한층 향상되는 관점에서, 습식 실리카가 바람직하다.
- [0370] 실용상 양호한 내마모성 및 파괴 강도를 갖는 고무 조성물을 한층 확실하게 얻는 관점에서, 실리카계 무기 충전제의 BET 흡착법으로 구해지는 질소 흡착 비표면적은, 100m²/g 이상 300m²/g 이하인 것이 바람직하고, 170m²/g 이상 250m²/g 이하인 것이 보다 바람직하다. 또한 필요에 따라, 비교적 비표면적이 작은(예를 들어, 비표면적이 200m²/g 미만) 실리카계 무기 충전제와, 비교적 비표면적이 큰(예를 들어, 200m²/g 이상) 실리카계 무기 충전제를 조합하여 사용해도 된다. 특히 비교적 비표면적이 큰(예를 들어, 200m²/g 이상) 실리카계 무기 충전제를 사용하는 경우, 본 실시 형태의 고무 조성물은, 실리카의 분산성을 한층 향상시킨다. 그 결과, 한층 우수한 내마모성, 파괴 강도 및 저히스테리시스 손실성을 갖는 경향이 있다.
- [0371] 카본 블랙로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 SRF, FEF, HAF, ISAF 및 SAF 등의 각 클래스의 카본 블랙을 들 수 있다. 이들 중에서도, BET 흡착법으로 구해지는 질소 흡착 비표면적이 50m²/g 이상, 또한, 디부틸프탈레이트(DBP) 흡유량이 80mL/100g 이하의 카본 블랙이 바람직하다.
- [0372] 금속 산화물로서는, 화학식 M_xO_y(M은, 금속 원자를 나타내고, x 및 y는, 각각 독립적으로, 1 내지 6의 정수를 나타낸다.)를 구성 단위의 주성분으로 하는 고체 입자라면 특히 한정되지 않지만, 예를 들어 알루미늄, 산화티타늄, 산화마그네슘 및 산화아연을 들 수 있다.
- [0373] 금속 수산화물로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 수산화알루미늄, 수산화마그네슘 및 수산화지르코늄을 들 수 있다.
- [0374] 본 실시 형태의 고무 조성물 중의 충전제 함유량은, 고무 성분 100질량부에 대하여, 5.0질량부 이상 150질량부인 것이 바람직하고, 20질량부 이상 100질량부 이하가 보다 바람직하고, 30질량부 이상 90질량부 이하가 더욱 바람직하다. 충전제가 상기의 범위를 만족시킴으로써, 고무 조성물은, 가황할 때의 가공성이 한층 우수하고, 그 가황물의 저히스테리시스 손실성, 파괴 특성 및 내마모성이 한층 우수한 경향이 있다.
- [0375] 본 실시 형태의 고무 조성물은, 드라이 그립 성능 및 도성 등의 타이어 등의 용도에 요구되는 성능을 확실하게 부여하는 관점에서, 카본 블랙을, 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체를 포함하는 고무 성분 100질량부에 대하여, 0.5질량부 이상 100질량부 이하로 포함하는 것이 바람직하다. 마찬가지로의 관점에서, 고무 조성물은, 카본 블랙을, 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체를 포함하는 고무 성분 100질량부에 대하여, 보다 바람직하게는 3.0질량부 이상 100질량부 이하, 더욱 바람직하게는 5.0질량부 이상 50질량부 이하로 포함한다.
- [0376] 본 실시 형태의 고무 조성물은, 실란 커플링제를 더 포함해도 된다. 고무 조성물이 실란 커플링제를 포함함으로써, 고무 성분과 충전제의 상호 작용을 한층 향상시킬 수 있다.
- [0377] 실란 커플링제로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 황 결합 부분과 알콕시실릴기 또는 실라놀기 부분을 1분자 중에 갖는 화합물이 바람직하다. 이러한 화합물로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 비스-[3-(트리에톡시실릴)-프로필]-테트라술퍼드, 비스-[3-(트리에톡시실릴)-프로필]-디술퍼드 및

비스-[2-(트리에톡시실릴)-에틸]-테트라술피드를 들 수 있다.

- [0378] 본 실시 형태의 고무 조성물에 있어서, 실란 커플링제의 함유량은, 충전제 100질량부에 대하여, 0.1질량부 이상 30질량부 이하가 바람직하고, 0.5질량부 이상 20질량부 이하가 보다 바람직하고, 1.0질량부 이상 15질량부 이하가 더욱 바람직하다. 실란 커플링제의 함유량이 상기 범위이면, 고무 성분과 충전제의 상호 작용을 한층 향상시킬 수 있는 경향이 있다.
- [0379] 본 실시 형태의 고무 조성물은, 고무 성분으로서, 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체 이외의 고무상 중합체(이하, 단순히 「고무상 중합체」라고 한다.)를 포함하고 있어도 된다.
- [0380] 고무상 중합체로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 공액 디엔계 중합체 및 그의 수소 첨가물, 공액 디엔 화합물과 비닐 방향족 화합물의 랜덤 공중합체 및 그의 수소 첨가물, 공액 디엔 화합물과 비닐 방향족 화합물의 블록 공중합체 및 그의 수소 첨가물, 비디엔계 중합체, 그리고 천연 고무를 들 수 있다.
- [0381] 고무상 중합체로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 부타디엔 고무 및 그의 수소 첨가물, 이소프렌 고무 및 그의 수소 첨가물, 스티렌-부타디엔 고무 및 그의 수소 첨가물, 스티렌-부타디엔 블록 공중합체 및 그의 수소 첨가물, 스티렌-이소프렌 블록 공중합체 및 그의 수소 첨가물 등의 스티렌계 엘라스토머, 그리고 아크릴로니트릴-부타디엔 고무 및 그의 수소 첨가물을 들 수 있다.
- [0382] 비디엔계 중합체로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 에틸렌-프로필렌 고무, 에틸렌-프로필렌-디엔 고무, 에틸렌-부텐-디엔 고무, 에틸렌-부텐 고무, 에틸렌-헥센 고무 및 에틸렌-옥텐 고무 등의 올레핀계 엘라스토머, 부틸 고무, 브롬화 부틸 고무, 아크릴 고무, 불소 고무, 실리콘 고무, 염소화 폴리에틸렌 고무, 에피클로로히드린 고무, α, β -불포화 니트릴-아크릴산에스테르-공액 디엔 공중합 고무, 우레탄 고무, 그리고 다황화 고무를 들 수 있다.
- [0383] 천연 고무로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 스모크드 시트인 RSS 3 내지 5호, SMR 및 에폭시화 천연 고무를 들 수 있다.
- [0384] 고무상 중합체는, 수산기, 아미노기 등의 극성을 갖는 관능기를 부여한 변성 고무여도 된다. 본 실시 형태의 고무 조성물을 타이어용에 사용하는 경우, 고무상 중합체는, 부타디엔 고무, 이소프렌 고무, 스티렌-부타디엔 고무, 천연 고무 및 부틸 고무로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다.
- [0385] 고무상 중합체의 중량 평균 분자량은, 고무 조성물의 내마모성, 파괴 강도 및 저히스테리시스 손실성과 가공성의 밸런스의 관점에서, 2000 이상 2000000 이하인 것이 바람직하고, 5000 이상 1500000 이하인 것이 보다 바람직하다. 또한, 고무상 중합체로서, 저분자량의 고무상 중합체, 소위 액상 고무를 사용할 수도 있다. 이들의 고무상 중합체는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0386] 본 실시 형태의 고무 조성물이, 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체에 첨가하여 또한 상술한 고무상 중합체를 포함하는 경우, 고무상 중합체에 대한 공액 디엔계 중합체의 함유 비율(질량비)은, (공액 디엔계 중합체/고무상 중합체)가 10/90 이상 100/0 이하인 것이 바람직하고, 20/80 이상 99/1 이하인 것이 보다 바람직하고, 30/70 이상 95/5 이하인 것이 더욱 바람직하다. 즉, 고무 성분은, 고무 성분의 총량 100질량부에 대하여, 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체를, 바람직하게는 10질량부 이상 100질량부 이하 포함하고, 보다 바람직하게는 20질량부 이상 90질량부 이하 포함하고, 더욱 바람직하게는 30질량부 이상 80질량부 이하 포함한다. 고무 성분에 포함되는 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체의 비율이 상기 범위이면, 고무 조성물의 가황물은 내마모성 및 저히스테리시스 손실성이 한층 우수한 경향이 있다.
- [0387] 본 실시 형태의 고무 조성물은, 그 가공성을 한층 향상시키는 관점에서, 고무 성분에 추가하여, 고무용 연화제를 첨가해도 된다.
- [0388] 고무용 연화제로서는, 상술한 공액 디엔계 중합체가 포함하는 것으로서 예시한 것과 동일한 것을 사용할 수 있지만, 광물유, 또는 액상 혹은 저분자량의 합성 연화제가 적합하다.
- [0389] 고무 성분의 연화, 증용 및 가공성의 향상을 도모하기 위하여 사용되고 있는 프로세스 오일 또는 익스텐더 오일이라고 불리는 광물유계 고무용 연화제는, 방향족환, 나프텐환 및 파라핀계의 혼합물이다. 그 중에서도, 파라핀계에 속하는 탄소수가 전체 탄소수 중 50% 이상인 것이 파라핀계라고 불리고, 나프텐환에 속하는 탄소수가 전체 탄소수 중 30% 이상 45% 이하인 것이 나프텐계라고 불리고, 방향족 탄소수에 속하는 탄소수가 전체 탄소수 중 30%를 초과하는 것이 방향족계라고 불린다. 본 실시 형태의 고무 조성물은, 고무용 연화제로서, 적당한 방향족 함량을 갖는 것을 포함하는 것이 바람직하다. 그러한 고무용 연화제를 포함함으로써, 공액 디엔계 중합

체와의 친화가 한층 향상된다.

- [0390] 본 실시 형태의 고무 조성물에 있어서의 고무용 연화제의 함유량은, 미리 공액 디엔계 중합체 또는 고무상 중합체에 첨가하고 있는 고무용 연화제의 양과, 고무 조성물로 할 때에 첨가하는 고무용 연화제의 총량으로 표시된다.
- [0391] 본 실시 형태의 고무 조성물에 있어서, 고무용 연화제의 함유량은, 고무 성분 100질량부에 대하여, 0질량부 이상 100질량부 이하가 바람직하고, 10질량부 이상 90질량부 이하가 보다 바람직하고, 30질량부 이상 90질량부 이하가 더욱 바람직하다. 고무용 연화제의 함유량이 고무 성분 100질량부에 대하여 100질량부 이하임으로써, 블리드 아웃을 억제하고, 고무 조성물 표면의 끈적거림을 한층 억제할 수 있다.
- [0392] 고무 조성물은, 공액 디엔계 중합체, 고무상 중합체, 충전제, 실란 커플링제 및 고무용 연화제 등을 혼합함으로써 제조할 수 있다. 혼합 방법에 대해서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 오픈 롤, 밴버리 믹서, 니더, 단축 스크루 압출기, 2축 스크루 압출기, 또는 다축 스크루 압출기 등의 일반적인 혼화기를 사용한 용융 혼련 방법 및 각 성분을 용해 혼합 후, 용제를 가열 제거하는 방법을 들 수 있다. 이들 중, 롤, 밴버리 믹서, 니더, 또는 압출기에 의한 용융 혼련 방법이, 생산성 및 양호 혼련성의 관점에서 바람직하다. 또한, 고무 성분과, 충전제, 실란 커플링제 및 첨가제를 한번에 혼련해도 되고, 복수회로 나누어서 혼합해도 된다.
- [0393] 본 실시 형태의 고무 조성물은, 가황제에 의해 가황 처리를 실시한 가황물로 해도 된다. 가황제로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 유기 과산화물 및 아조 화합물 등의 라디칼 발생제, 옥심 화합물, 니트로소 화합물, 폴리아민 화합물, 황, 그리고 황 화합물을 들 수 있다. 황 화합물에는, 일염화황, 이염화황, 디설피드 화합물 및 고분자 다황 화합물 등이 포함된다.
- [0394] 본 실시 형태의 고무 조성물에 있어서, 가황제의 함유량은, 고무 성분 100질량부에 대하여, 0.01질량부 이상 20질량부 이하가 바람직하고, 0.1질량부 이상 15질량부 이하가 보다 바람직하다. 가황 방법으로는, 종래 공지된 방법을 사용할 수 있다. 또한, 가황 온도로서는, 120℃ 이상 200℃ 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 140℃ 이상 180℃ 이하이다.
- [0395] 고무 조성물을 가황할 때, 필요에 따라 가황 촉진제 및/또는 가황 보조제를 사용해도 된다. 가황 촉진제로서는, 종래 공지된 재료를 사용할 수 있고, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 술펜아미드계, 구아니딘계, 티우람계, 알테히드-아민계, 알테히드-암모니아계, 티아졸계, 티오요소계 및 디티오카르바메이트계의 가황 촉진제를 들 수 있다.
- [0396] 또한, 가황 보조제로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 아연화 및 스테아르산을 들 수 있다.
- [0397] 가황 촉진제 및 가황 보조제의 함유량은, 각각, 고무 성분 100질량부에 대하여, 0.01질량부 이상 20질량부 이하가 바람직하고, 0.1질량부 이상 15질량부 이하가 보다 바람직하다.
- [0398] 본 실시 형태의 고무 조성물에는, 본 실시 형태의 효과를 저해하지 않는 범위 내에서, 상술한 것 이외의 연화제 및 그 밖의 충전제, 내열 안정제, 대전 방지제, 내후 안정제, 노화 방지제, 착색제 및 활제 등의 각종 첨가제를 사용해도 된다. 연화제로서는, 공지된 연화제를 사용할 수 있다.
- [0399] 그 밖의 충전제로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 황산알루미늄 및 황산바륨을 들 수 있다. 내열 안정제, 대전 방지제, 내후 안정제, 노화 방지제, 착색제 및 윤활제로서는, 각각 공지된 재료를 사용할 수 있다.
- [0400] 본 실시 형태의 고무 조성물은, 타이어용 고무 조성물로서 적합하게 사용된다. 본 실시 형태의 고무 조성물은, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 연비 절약 타이어, 사계절 타이어, 고성능 타이어 및 스테어드리스 타이어 등의 각종 타이어; 트레드, 카커스, 사이드 월 및 비드부 등의 타이어 각 부위에 적합하게 사용할 수 있다.
- [0401] 또한, 상기에 있어서 바람직한 범위 등으로서 기재한 수치 범위는, 특별히 언급한 경우 이외라도, 상한으로서 기재된 각 값과 하한으로서 기재된 각 값을 임의로 조합한 수치 범위로 치환해도 된다.
- [0402] **실시예**
- [0403] 이하, 구체적인 실시예 및 비교예를 들어, 본 실시 형태를 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예 및 비교예에 의해 전혀 한정되는 것은 아니다.
- [0404] 실시예 및 비교예에 있어서의 각종의 물성은 하기에 나타내는 방법에 의해 측정하였다.

- [0405] [(물성 1) 결합 방향족 비닐 단량체 단위량(결합 스티렌양)]
- [0406] (공액 디엔계 중합체의 결합 스티렌양 X_{all})
- [0407] 고무용 연화제를 포함하지 않는 공액 디엔계 중합체를 시료로 하여, 시료 100mg을, 클로로포름으로 100mL로 메스 업하고, 용해하여 측정 샘플로 하였다.
- [0408] 스티렌의 페닐기에 의한 자외선 흡수 파장(254nm 부근)의 흡수량에 의해, 시료인 공액 디엔계 중합체 100질량%에 대한 결합 스티렌양(질량%)을 측정하였다(측정 장치: 시마즈 세이사쿠쇼사제의 분광 광도계 「UV-2450」).
- [0409] (제1 중합체 세그먼트 중의 결합 스티렌양 X_1)

[0410] 시료를 공액 디엔계 중합체로부터 제1 중합체 세그먼트로 변경하는 것 이외에는, 상기 공액 디엔계 중합체의 세그먼트 중의 결합 스티렌양과 마찬가지로의 방법으로 결합 스티렌양을 산출하였다.

[0411] (제2 중합체 세그먼트 중의 결합 스티렌양 X_2)

[0412] 후술하는 방법으로 제1 중합체 세그먼트의 세그먼트 비율(r_1) 및 제2 중합체 세그먼트의 세그먼트 비율(r_2)을 산출하고, 측정으로부터 산출한 공액 디엔 중합체 중의 결합 스티렌양 X_{all} 및 제1 중합체 세그먼트 중의 결합 스티렌양 X_1 을 사용하여, 하기 식 (9)로부터 제2 중합체 세그먼트 중의 결합 스티렌양(X_2)을 산출하였다.

$$X_2 = \frac{100X_{all} - r_1X_1}{r_2} \quad (9)$$

- [0413]
- [0414] [(물성 2) 결합 공액 디엔 중의 비닐 결합량(결합 부타디엔 중의 1,2-비닐 결합량)]
- [0415] (공액 디엔계 중합체의 비닐 결합량 Y_{all})
- [0416] 고무용 연화제를 포함하지 않는 공액 디엔 중합체를 시료로 하여, 시료 50mg을 10mL의 이황화탄소에 용해하여 측정 시료로 하였다.
- [0417] 각 시료의 적외선 스펙트럼을 600 내지 1000 cm^{-1} 의 범위에서, 푸리에 변환 적외 분광 광도계(니혼 분코사제의 상품명 「FT-IR230」)에 의해 측정하였다.
- [0418] 햄프턴의 방법(R.R.Hampton, Analytical Chemistry 21, 923(1949)에 기재된 방법)에 따라, 소정의 파수에 있어서의 흡광도로부터 결합 부타디엔 중의 1,2-비닐 결합량(mol%)을 구하였다.

[0419] (제1 중합체 세그먼트 중의 비닐 결합량 Y_1)

[0420] 시료를 공액 디엔 중합체로부터 제1 중합체 세그먼트로 변경하는 것 이외에는 공액 디엔 중합체의 결합 비닐량과 마찬가지로의 방법으로 비닐 결합량을 산출하였다.

[0421] 또한, 표 중, 식 (2)의 수치 범위를 만족시키는 경우, 「○」라고 표기하고, 만족시키지 않는 경우를 「×」라고 표기하였다.

[0422] (제2 중합체 세그먼트 중의 비닐 결합량 Y_2)

[0423] 후술하는 방법으로 제1 중합체 세그먼트의 세그먼트 비율(r_1) 및 제2 중합체 세그먼트의 세그먼트 비율(r_2)을 산출하고, 측정으로부터 산출한 공액 디엔계 중합체 중의 결합 스티렌양 X_{all} , 제1 중합체 세그먼트 중의 결합 스티렌양 X_1 , 제2 중합체 세그먼트 중의 결합 스티렌양 X_2 및 공액 디엔계 중합체 중의 비닐 결합량 Y_{all} 및 제1 중합체 세그먼트 중의 비닐 결합량 Y_1 을 사용하여, 하기 식 (10)으로부터 제2 중합체 세그먼트 중의 비닐 결합량 Y_2 를 산출하였다.

$$Y_2 = \frac{(1 \ 0 \ 0 - X_{all}) \times Y_{all} \times 1 \ 0 \ 0 - (1 \ 0 \ 0 - X_1) \times Y_1 \times r_1}{(1 \ 0 \ 0 - X_2) \times r_2} \dots (10)$$

[0424]

[0425] [(물성 3) 중합체 세그먼트의 비율]

[0426] (제1 중합체 세그먼트 비율 r_1)

[0427] 제1 중합체 세그먼트 비율은, 하기 식 (11)을 사용하여 산출하였다.

[0428] 제1 중합체 세그먼트를 제작하는 제1 중합 공정 (P1)에서의 중합체 세그먼트의 비율은, 공액 디엔계 중합체를 중합함에 있어서 첨가되는 시간당의 공액 디엔 화합물 및 방향족 비닐 화합물의 첨가 총량에 대한, 상기 제1 중합 공정 (P1) 후의 시간당의 공액 디엔계 중합체의 고형량으로부터 산출하였다.

[0429] 공액 디엔계 중합체 용액 중의 고형량은, 단위 시간 중에, 상기 제1 중합 공정 (P1) 배출구를 흐르는 중합체 용액 중의 불휘발성 성분량으로부터 구하였다.

[0430] 상기 제1 중합 공정 (P1) 배출구를 흐르는 중합체 용액의 전량을 3분간 채취하고, 바로 중합 정지제를 첨가하였다. 그 후, 내열성의 접시 등에 옮기고, 140℃ 오븐에서 30분 이상 건조시켰을 때에 잔존하는 고형물의 질량 M1을 측정하였다.

[0431] 여기서 고형량 $m1$ 및 제1 중합체 세그먼트 비율(r_1)은 식 (11)로 구하였다.

제1 중합체 세그먼트 비율 $r_1(\%)$

$$= \frac{\text{고형량 } m1[\text{g}/\text{min}]}{\text{첨가 공액 디엔 화합물 총량 } [\text{g}/\text{min}] + \text{첨가 방향족 비닐 화합물 총량 } [\text{g}/\text{min}]}$$

$$= \frac{\text{고형물의 질량 } M1[\text{g}/3\text{min}]+3}{1\text{기체 첨가 공액 디엔 화합물}[\text{g}/\text{min}] - 1\text{기체 첨가 방향족 비닐 화합물}[\text{g}/\text{min}]+2\text{기체 첨가 공액 디엔 화합물 } [\text{g}/\text{min}]+ 2\text{기체 첨가 방향족 비닐 화합물 } [\text{g}/\text{min}]}$$

... (11)

[0432]

[0433] (제2 중합체 세그먼트 비율 r_2)

[0434] 제2 중합체 세그먼트 비율(r_2)은 하기 식 (12)를 사용하여 산출하였다.

[0435] 제2 중합체 세그먼트를 형성하는 제2 중합 공정 (P2)에서의 제2 중합체 세그먼트 비율은, 공액 디엔계 중합체를 중합함에 있어서 첨가되는 시간당의 공액 디엔 화합물 및 방향족 비닐 화합물의 첨가 총량에 대한, 제2 중합 공정 (P2) 후의 시간당의 공액 디엔계 중합체의 고형량과, 상기 제1 중합 공정 (P1) 후의 시간당의 공액 디엔계 중합체의 고형량의 차로부터 산출하였다.

[0436] 공액 디엔계 중합체 용액 중의 고형량은, 단위 시간 중에 제2 중합 공정 (P2) 배출구를 흐르는 중합체 용액 중의 불휘발성 성분량으로부터 구하였다.

[0437] 제2 중합 공정 (P2) 배출구를 흐르는 중합체 용액의 전량을 3분간 채취하고, 바로 중합 정지제를 첨가하였다. 그 후, 내열성의 접시 등에 옮기고, 140℃ 오븐에서 30분 이상 건조시켰을 때에 잔존하는 고형물의 질량 M2를 측정하였다. 전술한 제1 중합 공정 (P1)에서 얻어진 고형량 M1 및 고형물의 질량 M2로부터, 제2 중합체 세그먼트 비율 r_2 를 식 (12)로 구하였다.

제2 중합체 세그먼트 비율 r2(%)

$$= \frac{\text{고형량 } m_2 \text{ [g/min]} - \text{고형량 } m_1 \text{ [g/min]}}{\text{첨가 공액 디엔 화합물 총량 [g/min]} + \text{첨가 방향족 비닐 화합물 총량 [g/min]}}$$

$$= \frac{\text{고형물의 질량 } M_2 \text{ (g/3min)} \div 3 - \text{고형물의 질량 } M_1 \text{ (g/3min)} \div 3}{1\text{기체 첨가 공액 디엔 화합물 (g/min)} + 1\text{기체 첨가 방향족 비닐 화합물 (g/min)} + 2\text{기체 첨가 공액 디엔 화합물 (g/min)} + 2\text{기체 첨가 방향족 비닐 화합물 (g/min)}}$$

• • • (1 2)

[0438]

[(물성 4) 추정 유리 전이 온도]

[0439]

공액 디엔계 중합체의 추정 유리 전이 온도를, 상기 식 (iii)을 사용하여 구하였다.

[0440]

[(물성 5) 분자량]

[0441]

공액 디엔계 중합체를 시료로 하여, 폴리스티렌계 겔을 충전제로 한 칼럼을 3개 연결한 GPC 측정 장치(도소사제의 상품명 「HLC-8320GPC」)를 사용하고, RI 검출기(도소사제의 상품명 「HLC8020」)를 사용하여 크로마토그램을 측정하고, 표준 폴리스티렌을 사용하여 얻어지는 검량선에 기초하여, 중량 평균 분자량(Mw)과 수 평균 분자량(Mn)과, 분자량 분포(Mw/Mn)를 구하였다.

[0442]

용리액은 5mmol/L의 트리에틸아민이 들어간 THF(테트라히드로푸란)를 사용하였다.

[0443]

칼럼은, 도소사제의 상품명 「TSKgel SuperMultiporeHZ-H」를 3개 접속하고, 그 전단에 가드 칼럼으로서 도소사제의 상품명 「TSKguardcolumn SuperMP(HZ)-H」를 접속하여 사용하였다.

[0444]

측정용의 시료 10mg을 10mL의 THF에 용해하여 측정 용액으로 하고, 측정 용액 10 μL를 GPC 측정 장치에 주입하여, 오븐 온도 40℃, THF 유량 0.35mL/분의 조건에서 측정하였다.

[0445]

[(물성 6) 중합체 무니 점도]

[0446]

공액 디엔계 중합체를 시료로 하고, 무니 점도계(우에지마 세이사쿠쇼사제의 상품명 「VR1132」)를 사용하고, ISO 289에 준거하여, L형 로터를 사용하여 측정 온도를 100℃로 하여 무니 점도를 측정하였다.

[0447]

먼저, 시료를 1분간 시험 온도에서 예열한 후, 로터를 2rpm으로 회전시켜, 4분 후의 토크를 측정하여 무니 점도(ML₍₁₊₄₎)로 하였다.

[0448]

[(물성 7) 유리 전이 온도(Tg)]

[0449]

공액 디엔계 중합체가 유전품인 경우에는, 신전유를 추출한 후의 공액 디엔계 중합체를 시료로 하고, ISO 22768: 2006에 준거하여, 맥 사이언스사제의 시차 주사 열량계 「DSC3200S」를 사용하고, 헬륨 50mL/분의 유통하, 20℃로부터 20℃/분으로 강온하여 -120℃로 하고, -120℃로부터 10℃/분으로 승온한 DSC 승온 곡선을 기록하고, DSC 승온 곡선 상의 -100℃로부터 -20℃ 사이에 관측되는 유일한 변곡점을 유리 전이 온도로 하였다.

[0450]

보외 유리 전이 개시 온도는, 저온측의 베이스 라인을 고온측으로 연장한 직선과, 유리 전이의 계단상 변화 부분의 곡선 구배가 최대가 되는 점에서 그은 접선의 교점의 온도로 하였다.

[0451]

보외 유리 전이 종료 온도는, 고온측의 베이스 라인을 저온측으로 연장한 직선과, 유리 전이의 계단상 변화 부분의 곡선의 구배가 최대가 되는 점에서 그은 접선의 교점의 온도로 하였다.

[0452]

[(물성 8) 변성률]

[0453]

실시에 및 비교예의 공액 디엔계 중합체에 있어서의 변성률을 칼럼 흡착 GPC법에서 이하와 같이 측정하였다.

[0454]

공액 디엔계 중합체를 시료로 하고, 실리카계 겔을 충전제로 한 GPC 칼럼에, 변성한 염기성 중합체 성분이 흡착하는 특성을 응용함으로써, 측정하였다.

[0455]

시료 및 저분자량 내부 표준 폴리스티렌을 포함하는 시료 용액을, 폴리스티렌계 칼럼으로 측정된 크로마토그램과, 실리카계 칼럼으로 측정된 크로마토그램의 차분으로부터 실리카계 칼럼으로의 흡착량을 측정하고, 변성률을 구하였다.

[0456]

<시료 용액의 조제>:

[0457]

- [0458] 시료 10mg 및 표준 폴리스티렌 5mg을 20mL의 THF(테트라히드로푸란)에 용해시켜서, 시료 용액으로 하였다.
- [0459] <폴리스티렌계 칼럼을 사용한 GPC 측정 조건>
- [0460] 도소사제의 상품명 「HLC-8320GPC」를 사용하고, 5mmol/L의 트리에틸아민이 들어간 THF를 용리액으로서 사용하여, 시료 용액 10 μL를 장치에 주입하고, 칼럼 오븐 온도 40℃, THF 유량 0.35mL/분의 조건에서, RI 검출기를 사용하여 크로마토그램을 얻었다.
- [0461] 칼럼은, 도소사제의 상품명 「TSKgel SuperMultiporeHZ-H」를 3개 접속하고, 그 전단에 가드 칼럼으로서 도소사제의 상품명 「TSKguardcolumn SuperMP(HZ)-H」를 접속하여 사용하였다.
- [0462] <실리카계 칼럼을 사용한 GPC 측정 조건>
- [0463] 도소사제의 상품명 「HLC-8320GPC」 및 RI 검출기(도소사제의 상품명 「HLC8020」)을 사용하여 GPC 측정을 행하였다.
- [0464] THF를 용리액으로서 사용하여, 시료 용액 50 μL를 장치에 주입하고, 칼럼 오븐 온도 40℃, THF 유량 0.5mL/분의 조건에서 크로마토그램을 얻었다.
- [0465] 칼럼은, 애질런트사제의 상품명 「Zorbax PSM-1000S」, 「PSM-300S」, 「PSM-60S」를 이 순으로 접속하고, 그 전단에 가드 칼럼으로서 상품명 「DIOL 4.6×12.5mm 5micron」을 접속하여 사용하였다.
- [0466] <변성률의 계산 방법>
- [0467] 폴리스티렌계 칼럼을 사용한 크로마토그램의 피크 면적의 전체를 100으로 하고, 시료의 피크 면적을 p1, 표준 폴리스티렌의 피크 면적을 p2, 실리카계 칼럼을 사용한 크로마토그램의 피크 면적의 전체를 100으로 하고, 시료의 피크 면적을 p3, 표준 폴리스티렌의 피크 면적을 p4로 하여, 하기 식에 의해 변성률(%)을 구하였다.
- [0468] 변성률(%)=[1-(p2×p3)/(p1×p4)]×100
- [0469] (단, p1+p2=p3+p4=100)
- [0470] [공액 디엔계 중합체의 제조]
- [0471] (실시예 1)
- [0472] 내용적이 10L로, 내부의 높이(L)와 직경(D)의 비(L/D)가 4.0이고, 저부에 입구, 정상부에 출구를 갖고, 교반기를 구비한 조형 반응기인 교반기 및 온도 제어용의 재킷을 갖는 조형 압력 용기를 중합 반응기로서 2기 연결하였다.
- [0473] 미리 수분 제거한, 1,3-부타디엔을 18.8g/분, 노르말헥산을 163.4g/분의 조건에서 혼합하고, 혼합 용액을 얻었다. 이 혼합 용액을 반응기의 입구에 공급하는 배관의 도중에 마련한 스태틱 믹서에 있어서, 잔존 불순물 불활성 처리용의 n-부틸리튬을 0.104mmol/분으로 첨가하고, 혼합한 후, 반응기의 저부에 연속적으로 공급하였다. 또한, 극성 물질로서 2,2-비스(2-옥솔라닐)프로판을 0.027mmol/분의 속도로, 중합 개시제로서 n-부틸리튬을 0.239mmol/분의 속도로, 교반기로 격렬하게 혼합하는 1기째 반응기의 저부에 공급하고, 반응기 내온을 78℃로 유지하였다. 그 후, 중합 반응이 안정된 곳에서 반응기의 정상부로부터 공액 디엔계 중합체를 소량 배출하고, 산화 방지제(BHT)를 중합체 100g당 0.2g가 되도록 첨가하였다. 그 후에 용매를 제거하고, 제1 중합체 세그먼트에 있어서의 결합 공액 디엔 중의 비닐 결합량(Y₁)을 측정하였다.
- [0474] 이어서, 1기째 반응기 정상부로부터 중합체 용액을 2기째 반응기의 저부에 연속적으로 공급하고, 또한 2기째에, 1,3-부타디엔을 10.6g/분, 스티렌을 4.5g/분, 노르말헥산을 41.9g/분, 극성 물질로서 2,2-비스(2-옥솔라닐)프로판을 0.415mmol/분의 속도를 첨가하면서 교반하고, 78℃에서 반응을 계속하였다.
- [0475] 이어서, 2기째 반응기의 정상부로부터 유출된 중합체 용액에, 커플링제로서, 1-메틸-4-[3-(트리메톡시실릴)프로필]피페라진(표 중, 「커플링제 A」라고 기재한다.)을 0.097mmol/분의 속도로, 테트라키스(3-트리메톡시실릴프로필)-1,3-프로판디아민(표 중, 「커플링제 B」라고 기재한다.)을 0.010mmol/분의 속도로 연속적으로 첨가하고, 스태틱 믹서를 사용하여 혼합하고, 커플링 반응하였다. 이때, 반응기의 출구에서 유출된 중합체 용액에 커플링제가 첨가될 때까지의 시간은 4.8분, 온도는 68℃이고, 중합 공정에서의 온도와, 커플링제를 첨가할 때까지의 온도의 차는 2℃였다.
- [0476] 커플링 반응 후의 공액 디엔계 중합체 용액을 소량 배출하고, 산화 방지제(BHT)를 중합체 100g당 0.2g가 되도록

첨가한 후에 용매를 제거하고, 결합 스티렌양(X), 비닐 결합량(Y), 유리 전이 온도, 보외 유리 전이 개시 온도, 종료 온도를 동정하였다.

- [0477] 이어서, 커플링 반응한 중합체 용액에, 산화 방지제(BHT)를 중합체 100g당 0.2g가 되도록 0.055g/분(n-헥산 용액)으로 연속적으로 첨가하고, 커플링 반응을 종료하였다. 산화 방지제와 동시에, 고무용 연화제로서 중합체 100g에 대하여 SRAE 오일(JX 닛코 닛세키 에너지사제 JOMO 프로세스 NC140)이 5.0g가 되도록 연속적으로 첨가하고, 스테틱 믹서로 혼합하였다.
- [0478] 스팀 스트리핑에 의해 용매를 제거하여, 공액 디엔계 중합체 (A1)을 얻었다. 분자량, 무니 점도, 변성률을 동정하였다.
- [0479] (실시예 2)
- [0480] 1기체에 1,3-부타디엔을 15.8g/분, 노르말헥산을 156.0g/분의 조건에서 첨가하고, 극성 물질로서 2,2-비스(2-옥솔라닐)프로판올 0.072mmol/분의 속도로 추가하고, 또한 2기체에 1,3-부타디엔을 14.0g/분, 스티렌을 4.4g/분, 노르말헥산을 49.9g/분, 극성 물질로서 2,2-비스(2-옥솔라닐)프로판올 0.370mmol/분의 속도를 첨가하였다. 그 밖의 조건은, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 공액 디엔계 중합체 (A2)를 얻었다.
- [0481] (실시예 3)
- [0482] 1기체에 1,3-부타디엔을 19.8g/분, 노르말헥산을 165.6g/분의 조건에서 첨가하고, 극성 물질로서 2,2-비스(2-옥솔라닐)프로판올 0.145mmol/분의 속도로 추가하고, 또한 2기체에 1,3-부타디엔을 7.2g/분, 스티렌을 4.2g/분, 노르말헥산을 33.2g/분, 극성 물질로서 2,2-비스(2-옥솔라닐)프로판올 0.253mmol/분의 속도를 첨가하고, 2기체 반응기 내온을 78℃로 하였다. 그 밖의 조건은 실시예 1과 마찬가지로 하여, 공액 디엔계 중합체 (A3)을 얻었다.
- [0483] (실시예 4)
- [0484] 1기체에 1,3-부타디엔을 18.8g/분, 노르말헥산을 163.4g/분의 조건에서 첨가하고, 극성 물질로서 2,2-비스(2-옥솔라닐)프로판올 0.023mmol/분의 속도로 추가하고, 1기체 반응기 내온을 82℃로 하였다. 또한 2기체에 1,3-부타디엔을 11.2g/분, 스티렌을 5.3g/분, 노르말헥산을 44.8g/분, 극성 물질로서 2,2-비스(2-옥솔라닐)프로판올 0.153mmol/분의 속도를 첨가하였다. 그 밖의 조건은 실시예 1과 마찬가지로 하여, 공액 디엔계 중합체 (A4)를 얻었다.
- [0485] (실시예 5)
- [0486] 커플링제로서, 1-메틸-4-[3-(트리메톡시실릴)프로필]피페라진(표 중 「커플링제 A」라고 기재한다.)을 0.110mmol/분의 속도로, 테트라키스(3-트리메톡시실릴프로필)-1,3-프로판디아민(표 중, 「커플링제 B」라고 기재한다.)을 0.007mmol/분 연속적으로 첨가하였다. 그 밖의 조건은 실시예 1과 마찬가지로 하여, 공액 디엔계 중합체 (A5)를 얻었다.
- [0487] (실시예 6)
- [0488] 1기체의 반응기에 첨가하는 중합 개시제로서 n-부틸리튬을 0.193mmol/분, 극성 물질로서 2,2-비스(2-옥솔라닐)프로판올 0.019mmol/분, 2기체에 첨가하는 2,2-비스(2-옥솔라닐)프로판올 0.298mmol/분으로 하고, 커플링제를 첨가하지 않았다. 그 밖의 조건은 실시예 1과 마찬가지로 하여, 공액 디엔계 중합체 (A6)을 얻었다.
- [0489] (실시예 7)
- [0490] 1기체의 반응기에 첨가하는 중합 개시제로서 n-부틸리튬을 0.343mmol/분, 극성 물질로서 2,2-비스(2-옥솔라닐)프로판올 0.033mmol/분, 2기체에 첨가하는 2,2-비스(2-옥솔라닐)프로판올 0.596mmol/분으로 하고, 커플링제로서 1-메틸-4-[3-(트리메톡시실릴)프로필]피페라진(표 중 「커플링제 A」라고 기재한다.)을 0.173mmol/분의 속도로 연속적으로 첨가하였다. 그 밖의 조건은, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 공액 디엔계 중합체 (A7)을 얻었다.
- [0491] (실시예 8)
- [0492] 1기체의 반응기에 첨가하는 중합 개시제로서 n-부틸리튬을 0.198mmol/분, 극성 물질로서 2,2-비스(2-옥솔라닐)프로판올 0.019mmol/분, 2기체에 첨가하는 2,2-비스(2-옥솔라닐)프로판올 0.298mmol/분으로 하고, 커플링제로서 2,2-디메톡시-1-(3-트리메톡시실릴프로필)-1-아자-2-실라시클로펜탄(표 중 「커플링제 C」라고 기재한다.)을 0.052mmol/분의 속도로 연속적으로 첨가하였다. 그 밖의 조건은 실시예 1과 마찬가지로 하여, 공액 디엔계 중

합체 (A8)을 얻었다.

- [0493] (실시예 9)
- [0494] 1기체의 반응기에 첨가하는 중합 개시제로서 n-부틸리튬을 0.130mmol/분, 극성 물질로서 2,2-비스(2-옥솔라닐)프로판올 0.015mmol/분, 2기체에 첨가하는 2,2-비스(2-옥솔라닐)프로판올 0.235mmol/분으로 하고, 커플링제로서 테트라키스(3-트리메톡시실릴프로필)-1,3-프로판디아민(표 중, 「커플링제 B」라고 기재한다.)을 0.017mmol/분의 속도로 연속적으로 첨가하고, 고무용 연화제로서 중합체 100g에 대하여 SRAE 오일(JX 닛코 닛세키 에너지사제 JOMO 프로세스 NC140)이 25.0g가 되도록 연속적으로 첨가하였다. 그 밖의 조건은 실시예 1과 마찬가지로 하여, 공액 디엔계 중합체 (A9)를 얻었다.
- [0495] (실시예 10)
- [0496] 2기체의 반응기에 첨가하는 1,3-부타디엔을 13.8g/분, 스티렌을 2.7g/분, 2기체에 첨가하는 노르말렉산을 46.6g/분의 속도로 연속적으로 첨가하였다. 그 밖의 조건은, 실시예 4와 마찬가지로 하여, 공액 디엔계 중합체 (A10)을 얻었다.
- [0497] (실시예 11)
- [0498] 1기체의 반응기에 첨가하는 극성 물질로서 2,2-비스(2-옥솔라닐)프로판올 0.266mmol/분, 2기체의 반응기에 첨가하는 2,2-비스(2-옥솔라닐)프로판올 0.176mmol/분의 속도로 연속적으로 첨가하였다. 그 밖의 조건은, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 공액 디엔계 중합체 (A11)을 얻었다.
- [0499] (실시예 12)
- [0500] 1기체에 1,3-부타디엔을 13.8g/분, 스티렌을 4.4g/분 동시에 첨가하고, 노르말렉산을 104.8g/분의 조건에서 첨가하고, 극성 물질로서 2,2-비스(2-옥솔라닐)프로판올 0.003mmol/분의 속도로 추가하고, 1기체 반응기 내온을 65℃로 하였다. 또한 2기체에 1,3-부타디엔을 2.9g/분, 추가의 스티렌을 첨가하지 않고, 노르말렉산을 9.5g/분, 추가의 극성 물질로서 2,2-비스(2-옥솔라닐)프로판올 0.020mmol/분의 속도로 추가하고, 2기체 반응기 내온을 65℃로 하고, 커플링제로서, 1-메틸-4-[3-(트리메톡시실릴)프로필]피페라진(표 중 「커플링제 A」라고 기재한다.)을 0.087mmol/분의 속도로, 테트라키스(3-트리메톡시실릴프로필)-1,3-프로판디아민(표 중, 「커플링제 B」라고 기재한다.)을 0.009mmol/분 연속적으로 첨가하였다. 그 밖의 조건은 실시예 1과 마찬가지로 하여, 공액 디엔계 중합체 (A12)를 얻었다.
- [0501] (실시예 13)
- [0502] 1기체의 반응기에 첨가하는 중합 개시제로서 n-부틸리튬을 0.370mmol/분, 극성 물질로서 2,2-비스(2-옥솔라닐)프로판올 0.036mmol/분, 2기체에 첨가하는 2,2-비스(2-옥솔라닐)프로판올 0.641mmol/분으로 하였다. 그 밖의 조건은 실시예 7과 마찬가지로 하여, 공액 디엔계 중합체 (A13)을 얻었다.
- [0503] (실시예 14)
- [0504] 1기체의 반응기에 첨가하는 중합 개시제로서 n-부틸리튬을 0.062mmol/분, 극성 물질로서 2,2-비스(2-옥솔라닐)프로판올 0.007mmol/분, 2기체에 첨가하는 2,2-비스(2-옥솔라닐)프로판올 0.094mmol/분으로 하고, 커플링제로서 테트라키스(3-트리메톡시실릴프로필)-1,3-프로판디아민(표 중 「커플링제 B」라고 기재한다.)을 0.008mmol/분의 속도로 연속적으로 첨가하고, 고무용 연화제로서 중합체 100g에 대하여 SRAE 오일(JX 닛코 닛세키 에너지사제 JOMO 프로세스 NC140)이 37.5g가 되도록 연속적으로 첨가하였다. 그 밖의 조건은 실시예 9와 마찬가지로 하여, 공액 디엔계 중합체 (A14)를 얻었다.
- [0505] (실시예 15)
- [0506] 1기체의 반응기에 첨가하는, 1,3-부타디엔을 21.4g/분, 노르말렉산을 170.3g/분의 조건에서 첨가하고, 극성 물질로서 2,2-비스(2-옥솔라닐)프로판올 0.054mmol/분, 2기체에 첨가하는 1,3-부타디엔을 9.2g/분, 스티렌을 3.5g/분, 노르말렉산을 36.8g/분, 2,2-비스(2-옥솔라닐)프로판올 0.394mmol/분으로 연속적으로 첨가하였다. 그 밖의 조건은, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 공액 디엔계 중합체 (A15)를 얻었다.
- [0507] (실시예 16)
- [0508] 1기체의 반응기에 첨가하는, 1,3-부타디엔을 15.4g/분, 노르말렉산을 166.0g/분의 조건에서 첨가하고, 극성 물질로서 2,2-비스(2-옥솔라닐)프로판올 0.072mmol/분, 2기체에 첨가하는 1,3-부타디엔을 12.6g/분, 스티렌을

5.3g/분, 노르말렉산을 48.2g/분, 2,2-비스(2-옥솔라닐)프로판올 0.340mmol/분, 2기째의 반응기의 중합 온도를 80℃에서 연속적으로 첨가하였다. 그 밖의 조건은, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 공액 디엔계 중합체 (A16)을 얻었다.

[0509] (참조예 1)

[0510] 1기째에 1,3-부타디엔을 22.3g/분, 스티렌을 4.2g/분 동시에 첨가하고, 노르말렉산을 178.8g/분의 조건에서 첨가하고, 극성 물질로서 2,2-비스(2-옥솔라닐)프로판올 0.101mmol/분의 속도로 추가하고, 1기째 반응기 내온을 68℃로 하고, 또한 2기째에 1,3-부타디엔을 7.4g/분, 추가의 스티렌을 첨가하지 않고, 노르말렉산을 26.7g/분, 추가의 극성 물질을 첨가하지 않고, 2기째 반응기 내온을 73℃로 하였다. 그 밖의 조건은 실시예 1과 마찬가지로 하여, 공액 디엔계 중합체 (B1)을 얻었다.

[0511] (비교예 1)

[0512] 1기째에 극성 물질로서 2,2-비스(2-옥솔라닐)프로판올 0.266mmol/분의 속도로 추가하고, 또한 2기째에 1,3-부타디엔을 9.7g/분, 추가의 스티렌을 5.4g/분, 노르말렉산을 41.3g/분, 추가의 극성 물질로서 2,2-비스(2-옥솔라닐)프로판올 0.156mmol/분의 속도로 첨가하는 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 공액 디엔계 중합체 (B2)를 얻었다.

[0513] (비교예 2)

[0514] 커플링제를 첨가하는 공정을 실시하지 않았다. 그 밖의 조건은, 참조예 1과 마찬가지로 하여, 공액 디엔계 중합체 (B3)을 얻었다.

[0515] (비교예 3)

[0516] 1기째의 반응기에 첨가하는 중합 개시제로서 n-부틸리튬을 0.343mmol/분, 극성 물질로서 2,2-비스(2-옥솔라닐)프로판올 0.124mmol/분, 노르말렉산을 109.2g/분, 커플링제로서 1-메틸-4-[3-(트리메톡시실릴)프로필]피페라진 (표 중 「커플링제 A」라고 기재한다.)을 0.173mmol/분의 속도로 연속적으로 첨가한 것 이외에는, 참조예 1과 마찬가지로 하여, 공액 디엔계 중합체 (B4)를 얻었다.

[0517] (비교예 4)

[0518] 1기째의 반응기에 첨가하는 중합 개시제로서 n-부틸리튬을 0.198mmol/분, 극성 물질로서 2,2-비스(2-옥솔라닐)프로판올 0.070mmol/분, 커플링제로서 2,2-디메톡시-1-(3-트리메톡시실릴프로필)-1-아자-2-실라시클로펜탄(표 중 「커플링제 C」라고 기재한다.)을 0.052mmol/분의 속도로 연속적으로 첨가하고, 그 후, 고무용 연화제로서 중합체 100g에 대하여 SRAE 오일(JX 닛코 닛세키 에너지사제 JOMO 프로세스 NC140)이 25.0g가 되도록 연속적으로 첨가한 것 이외에는, 참조예 1과 마찬가지로 하여, 공액 디엔계 중합체 (B5)를 얻었다.

[0519] (비교예 5)

[0520] 1기째의 반응기에 첨가하는 중합 개시제로서 n-부틸리튬을 0.130mmol/분, 극성 물질로서 2,2-비스(2-옥솔라닐)프로판올 0.055mmol/분, 커플링제로서 테트라키스(3-트리메톡시실릴프로필)-1,3-프로판디아민(표 중 「커플링제 B」라고 기재한다.)을 0.017mmol/분의 속도로 연속적으로 첨가하고, 그 후 고무용 연화제로서 중합체 100g에 대하여 SRAE 오일(JX 닛코 닛세키 에너지사제 JOMO 프로세스 NC140)이 37.5g가 되도록 연속적으로 첨가한 것 이외에는, 참조예 1과 마찬가지로 하여, 공액 디엔계 중합체 (B6)을 얻었다.

표 1

	시료 번호							
	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	
중합 조건	치리용 n-부틸리튬	0.104	0.104	0.104	0.104	0.104	0.104	
	중합 개시제 n-부틸리튬	0.239	0.239	0.239	0.239	0.193	0.343	
	1기체 첨가 부타디엔	(g/분)	18.8	15.8	19.8	18.8	18.8	18.8
	1기체 첨가 스티렌	(g/분)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	1기체 첨가 노르말펜산	(g/분)	163.4	156.0	165.6	163.4	163.4	163.4
	1기체 첨가 극성 물질	(mmol/분)	0.027	0.072	0.145	0.023	0.027	0.033
	1기체 반응기 중합 온도	(°C)	78	78	78	82	78	78
	2기체 첨가 부타디엔	(g/분)	10.6	14.0	7.2	11.2	10.6	10.6
	2기체 첨가 스티렌	(g/분)	4.5	4.4	4.2	5.3	4.5	4.5
	2기체 첨가 노르말펜산	(g/분)	41.9	49.9	33.2	44.8	41.9	41.9
	2기체 첨가 극성 물질	(mmol/분)	0.415	0.370	0.283	0.153	0.415	0.596
	2기체 반응기 중합 온도	(°C)	82	82	78	82	82	82
	2기체 첨가 스티렌/2기체 첨가 부타디엔	(g/분)	42.3	31.3	58.4	47.3	42.5	42.3
	2기체 첨가 스티렌/(2기체 첨가 부타디엔+2기체 스티렌)	(g/분)	29.7	23.9	36.9	32.1	29.8	29.7
2기체 첨가 극성 물질/1기체 첨가 극성 물질	(mol%)	15.3	5.1	1.8	6.7	15.3	18.1	
P1의 중합 반응물	(mmol/분)	90	90	90	90	90	90	
카플링제 A	0.097	0.097	0.097	0.097	0.110	-	0.173	
카플링제 B	0.010	0.010	0.010	0.010	0.007	-	-	
카플링제 C	-	-	-	-	-	-	-	
계1 중합체 세그먼트	(몰성 1) 결합 스티렌양 X1	(g/분)	0	0	0	0	0	
	(몰성 2) 비닐 결합량 Y1	(mol%)	20	30	40	15	20	
	(몰성 3) 세그먼트 비율 r1	(g/분)	50	45	60	50	50	
계2 중합체 세그먼트	식 (2) Y1	○	○	○	○	○	○	
	(몰성 1) 결합 스티렌양 X2	(g/분)	25	20	30	20	25	
	(몰성 2) 비닐 결합량 Y2	(mol%)	60	50	56	42	60	
공해 다연계 중합체	(몰성 3) 세그먼트 비율 r2	(g/분)	50	55	40	50	50	
	(몰성 4) 추정 유리 전이 온도	(°C)	-23	-38	-19	-43	-23	
	(몰성 1) 결합 스티렌양 X1	(g/분)	11	11	10	10	11	
	(몰성 2) 비닐 결합량 Y1	(mol%)	35	35	45	30	35	
	(몰성 3) 추정 유리 전이 온도	(°C)	-61	-61	-53	-67	-61	
	(몰성 4) 중합 평균 분자량 Mw	(10 ⁴ g/mol)	50	50	50	50	51	
	(몰성 5) 수 평균 분자량 Mn	(10 ⁴ g/mol)	27	27	27	27	30	
	(몰성 6) 중합체 무니 점도		1.85	1.85	1.85	1.85	1.74	
	(몰성 7) 유리 전이 온도	(°C)	67	67	67	67	82	
	(몰성 8) 유리 전이 온도	(°C)	-76.5	-74.0	-62.0	-78.0	-76.5	
	(몰성 9) 유리 전이 온도	(°C)	-64.0	-58.5	-54.0	-69.0	-64.0	
	(몰성 10) 유리 전이 온도	(°C)	-33.0	-48.2	-46.5	-58.0	-53.0	
	(몰성 11) 유리 전이 온도	(°C)	23.5	27.8	15.5	20.0	23.5	
	(몰성 12) 분자량	(%)	78.0	78.0	78.0	78.0	78.0	

[0521]

표 2

시험번호	시료 번호																	
	시료 8	시료 9	시료 10	시료 11	시료 12	시료 13	시료 14	시료 15	시료 16	시료 17	시료 18	시료 19	시료 20	시료 21	시료 22	시료 23		
중합 조건	저리용 n-부틸리튬	(mmol/분)	A8	A9	A10	A11	A12	A13	A14	A15	A16							
	중합 개시제 n-부틸리튬	(mmol/분)	0.104	0.104	0.104	0.104	0.104	0.104	0.104	0.104	0.104							
	17계 첨가 부타디엔	(g/분)	0.198	0.130	0.299	0.239	0.274	0.370	0.062	0.239	0.239							
	17계 첨가 스티렌	(g/분)	18.8	18.8	18.8	18.8	13.8	18.8	18.8	21.4	15.4							
	17계 첨가 노르말렌	(g/분)	0.0	0.0	0.0	0.0	4.4	0.0	0.0	0.0	0.0							
	17계 첨가 노르말렌	(g/분)	163.4	163.4	163.4	163.4	104.8	163.4	163.4	163.4	170.3	165.0						
	17계 첨가 극성 불활	(mmol/분)	0.019	0.015	0.023	0.266	0.003	0.036	0.007	0.054	0.072							
	17계 첨가 부타디엔	(g/분)	78	78	82	78	65	78	78	78	78							
	27계 첨가 부타디엔	(g/분)	10.6	10.6	13.8	10.6	2.9	10.6	10.6	9.2	12.6							
	27계 첨가 노르말렌	(g/분)	4.5	4.5	2.7	4.5	0.0	4.5	4.5	3.5	5.3							
	27계 첨가 극성 불활	(g/분)	41.9	41.9	46.6	42.0	9.5	41.9	41.9	36.8	48.2							
	27계 첨가 극성 불활	(mmol/분)	0.298	0.235	0.153	0.176	0.020	0.641	0.094	0.394	0.340							
	27계 반응기 중합 온도	(°C)	82	82	82	82	65	82	82	82	80							
	27계 첨가 스티렌/27계 첨가 부타디엔	(g/분)	42.3	42.3	15.6	42.5	0.0	42.3	42.3	38.1	42.4							
	27계 첨가 스티렌/27계 첨가 부타디엔+27계 스티렌	(g/분)	29.7	29.7	16.4	29.8	0.0	29.7	29.7	27.6	29.8							
	27계 첨가 극성 불활/17계 첨가 극성 불활	(mol%)	15.7	15.7	6.7	0.7	6.7	17.3	13.5	7.3	4.7							
P1의 중합 반응물	(mmol/분)	90	90	90	90	70	90	90	90	90								
카복실제 A	(mmol/분)	-	-	0.097	0.097	0.087	0.185	-	-	0.097	0.097							
카복실제 B	(mmol/분)	0.052	0.017	0.010	0.010	0.009	0.008	0.008	0.010	0.010								
카복실제 C	(mmol/분)	0	0	-	-	-	-	-	-	-								
(중합 1) 결합 스티렌량 X1	(g/분)	20	20	15	50	12	20	20	25	30								
(중합 2) 비닐 결합량 Y	(mol%)	50	50	50	50	70	50	50	58	45								
(중합 3) 세그먼트 비율 r ₁	(g/분)	○	○	○	×	○	○	○	○	○								
식 (2) Y1	(g/분)	25	25	10	25	40	25	25	20	25								
(중합 1) 결합 스티렌량 X ₂	(g/분)	60	60	42	50	28	60	60	60	55								
(중합 2) 비닐 결합량 Y ₂	(mol%)	50	50	42	50	30	50	50	42	35								
(중합 3) 세그먼트 비율 r ₂	(g/분)	23	23	-57	-31	-24	-23	-23	-23	-25								
(중합 1) 결합 스티렌량 X ₃	(g/분)	11	11	5	13	13	11	11	9	13								
(중합 2) 비닐 결합량 Y ₃	(mol%)	35	35	31	50	13	35	35	36	43								
(중합 3) 중합 페르 분자량 Mw	(10 ⁴ g/mol)	83	115	50	50	50	29	138	50	50								
(중합 5) 수 평균 분자량 M _n	(10 ⁴ g/mol)	44	61	27	27	30	17	66	27	27								
(중합 5) 분자량 분포 Mw/Mn		1.89	1.89	1.83	1.83	1.69	1.70	1.83	1.83	1.83								
(중합 6) 중합체 부피 중도	(%)	110	110	67	67	67	23	125	67	67								
(중합 7) 보의 유리 전이 개시 온도	(°C)	-76.5	-76.5	-85.0	-80.0	-80.0	-76.5	-76.1	-73.7	-74.7								
(중합 7) 보의 유리 전이 온도	(°C)	-64.0	-64.0	-74.0	-49.0	-60.0	-64.0	-64.0	-64.7	-57.4								
(중합 7) 보의 유리 전이 종료 온도	(°C)	-53.0	-53.0	-60.5	-40.0	-58.0	-53.0	-53.0	-54.5	-39.5								
(중합 7) 보의 유리 전이 종료 온도-개시 온도	(°C)	23.5	23.5	23.5	18.0	22.0	23.5	23.5	21.6	34.2								
(중합 8) 편질률	(%)	77.5	78.5	78.0	73.0	65.0	80.0	75.0	78.0	78.0								

표 3

시험 번호	시험 방법	비교예 1					비교예 2					비교예 3					비교예 4					비교예 5				
		B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10	B11	B12	B13	B14	B15	B16	B17	B18	B19	B20	B21	B22	B23	B24	B25
중합 조건	적리용 n-부틸리튬	0.104	0.104	0.104	0.104	0.104	0.104	0.104	0.104	0.104	0.104	0.104	0.104	0.104	0.104	0.104	0.104	0.104	0.104	0.104	0.104	0.104	0.104	0.104	0.104	0.104
	중합 개시제 n-부틸리튬	0.239	0.239	0.193	0.343	0.198	0.130																			
	1기체 첨가 부타디엔	22.3	18.8	22.3	22.3	22.3	22.3																			
	1기체 첨가 스티렌	4.2	0.0	4.2	4.2	4.2	4.2																			
	1기체 첨가 노르말렉산	178.8	163.4	109.2	109.2	109.2	109.2																			
	1기체 첨가 극성 물질	0.101	0.266	0.070	0.124	0.070	0.085																			
	1기체 반응기 중합 온도	68	78	68	68	68	68																			
	2기체 첨가 부타디엔	7.4	9.7	7.4	7.4	7.4	7.4																			
	2기체 첨가 스티렌	0.0	5.4	0.0	0.0	0.0	0.0																			
	2기체 첨가 노르말렉산	26.7	41.3	26.7	26.7	26.7	26.7																			
	2기체 첨가 극성 물질	0.000	0.156	0.000	0.000	0.000	0.000																			
	2기체 반응기 중합 온도	73	82	73	73	73	73																			
	2기체 첨가 스티렌/2기체 첨가 부타디엔	0.0	55.7	0.0	0.0	0.0	0.0																			
	2기체 첨가 스티렌/(2기체 첨가 부타디엔+2기체 스티렌)	0.0	35.8	0.0	0.0	0.0	0.0																			
	2기체 첨가 극성 물질/1기체 첨가 극성 물질	0.0	0.6	0.0	0.0	0.0	0.0																			
	P1의 중합 반응물	90	90	90	90	90	90																			
커플링제 A	(mmol/분)	0.097	0.097	--	0.173	--																				
커플링제 B	(mmol/분)	0.010	0.010	--	--	--																				
커플링제 C	(mmol/분)	--	--	--	--	--																				
계1 중합체 세그먼트	(몰성 1) 결합 스티렌량 X1	--	0	--	--	--																				
	(몰성 2) 비닐 결합량 Y1	--	50	--	--	--																				
	(몰성 3) 세그먼트 비율 r1	--	50	--	--	--																				
계2 중합체 세그먼트	식 (2) Y1	--	x	--	--	--																				
	(몰성 1) 결합 스티렌량 X2	--	30	--	--	--																				
	(몰성 2) 비닐 결합량 Y2	--	80	--	--	--																				
	(몰성 3) 세그먼트 비율 r2	--	50	--	--	--																				
	(몰성 4) 추정 유리 전이 온도	(°C)	--	-16	--	--	--																			
	(몰성 1) 결합 스티렌량 Xall	(질량%)	10	15	10	10	10																			
	(몰성 2) 비닐 결합량 Yall	(mol%)	37	55	37	37	37																			
	(몰성 4) 추정 유리 전이 온도	(°C)	-61	-40	-61	-61	-61																			
공액 디엔계 중합체	(몰성 5) 중앙 평균 분자량 Mw	(10 ⁴ g/mol)	50	50	51	35	83																			
	(몰성 5) 수 평균 분자량 Mn	(10 ⁴ g/mol)	27	27	30	19	44																			
	(몰성 5) 분자량 분포 Mw/Mn		1.85	1.85	1.70	1.89	1.89																			
	(몰성 6) 중합체 무니 점도	(°C)	67	67	63	35	110																			
	(몰성 7) 보의 유리 전이 온도	(°C)	-63.0	-52.0	-65.0	-65.0	-65.0																			
	(몰성 7) 보의 유리 전이 계시 온도	(°C)	-61.4	-42.0	-61.4	-61.4	-61.4																			
	(몰성 7) 보의 유리 전이 종료 온도	(°C)	-57.9	-32.0	-57.9	-57.9	-57.9																			
	(몰성 7) 보의 유리 전이 종료 온도-계시 온도	(°C)	7.1	20.0	7.1	7.1	7.1																			
(몰성 8) 분선평	(%)	85.2	78.0	0.0	78.8	77.5																				

[0523]

[0524] [실시예 17 내지 32], [참조예 2], [비교예 6 내지 10]

[0525] 표 1 내지 표 3에 나타내는 공액 디엔계 중합체 A1 내지 A16, B1 내지 B6을 원료 고무로 하고, 이하에 나타내는 배합에 따라, 각각의 원료 고무를 함유하는 고무 조성물을 얻었다.

[0526] 공액 디엔계 중합체(A1 내지 A16, B1 내지 B6): 100질량부(오일 제외)

[0527] 실리카(에보닉 테구사사제의 상품명 「Ultrasil 7000GR」 질소 흡착 비표면적 170m²/g): 85.0질량부

[0528] 카본 블랙

[0529] (도카이 카본사제의 상품명 「시스트 7HM(N234)」): 2.0질량부

- [0530] 실란 커플링제(에보닉 대구사사제의 상품명 「Si69」, 비스(트리에톡시실릴프로필)테트라술퍼드): 6.8질량부
- [0531] S-RAE 오일
- [0532] (JX 닛코 닛세키 에너지사제의 상품명 「프로세스 NC140」): 40질량부
- [0533] 아연화: 2.4질량부
- [0534] 스테아르산: 1.25질량부
- [0535] 노화 방지제(N-(1,3-디메틸부틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민): 3.5질량부
- [0536] 황: 1.0질량부
- [0537] 가황 촉진제 1
- [0538] 테트라벤질티우람디술퍼드: 0.5질량부
- [0539] 가황 촉진제 2
- [0540] N-(tert-부틸)-2-벤조티아졸술펜아미드: 2.5질량부
- [0541] 합계: 246.95질량부
- [0542] 상기한 재료를 다음 방법에 의해 혼련하여 고무 조성물을 얻었다.
- [0543] 온도 제어 장치를 구비하는 밀폐 혼련기(내용량 0.3L)를 사용하고, 제1단의 혼련으로서, 충전율 65%, 로터 회전수 30 내지 50rpm의 조건에서, 원료 고무(A1 내지 A16, B1 내지 B6), 충전제(실리카, 카본 블랙), 실란 커플링제, 프로세스 오일, 아연화, 스테아르산을 혼련하였다. 이때, 밀폐 혼합기의 온도를 제어하고, 배출 온도는 145 내지 150℃에서 각 고무 조성물(배합물)을 얻었다.
- [0544] 이어서, 제2단의 혼련으로서, 상기에서 얻은 배합물을 실온까지 냉각 후, 노화 방지제를 첨가하고, 실리카의 분산을 향상시키기 위하여 다시 혼련하였다. 이 경우도, 혼합기의 온도 제어에 의해, 배합물의 배출 온도를 120℃로 조정하였다.
- [0545] 냉각 후, 제3단의 혼련으로서, 70℃로 설정한 오픈 몰로, 황, 가황 촉진제 1, 2를 첨가하여 혼련하였다.
- [0546] 그 후, 성형하고, 160℃에서 20분간, 가황 프레스로 가황하였다.
- [0547] 가황 전의 고무 조성물 및 가황 후의 고무 조성물을 평가하였다.
- [0548] 구체적으로는, 하기의 방법에 의해 평가하였다.
- [0549] 평가 결과를 표 4 내지 표 6에 나타낸다.
- [0550] [평가 1 내지 3: 점탄성 파라미터]
- [0551] 레오메트릭스·사이언티픽사제의 점탄성 시험기 「ARES」를 사용하고, 비틀림 모드에서 점탄성 파라미터를 측정하였다.
- [0552] 각각의 측정값은, 참조예 2의 고무 조성물에 대한 결과를 100으로 하여 지수화하였다.
- [0553] ([평가 1] 저히스테리시스 손실성)
- [0554] 50℃에서 주파수 10Hz, 변형 3%로 측정된 $\tan \delta$ 를 저히스테리시스 손실성의 지표로 하였다.
- [0555] 지수가 클수록 저히스테리시스 손실성이 양호하고, 지수값이 85보다도 클 때 충분한 저히스테리시스 손실성을 갖고 있다고 판단하였다.
- [0556] ([평가 2] 웨트 그립 성능)
- [0557] 0℃에서 주파수 10Hz, 변형 1%로 측정된 $\tan \delta$ 를 웨트 그립 성능의 지표로 하였다.
- [0558] 지수가 클수록 웨트 그립성이 양호한 것을 나타낸다.
- [0559] 또한, 지수값이 130 이상일 때, 충분한 웨트 그립성을 갖고 있다고 판단하였다.
- [0560] ([평가 3] 저온 성능)

- [0561] -20℃에서 주파수 10Hz, 변형 1%로 측정된 저장 탄성률 G'을 저온 성능의 지표로 하였다.
- [0562] 지수가 클수록 저온 특성이 양호한 것을 나타낸다.
- [0563] 또한, 지수값이 65 이상일 때, 충분한 저온 특성을 갖고 있다고 판단하였다.
- [0564] [[평가 4] 내마모성]
- [0565] 아크론 마모 시험기(야스다 세끼 세이사꾸쇼사제)를 사용하고, JIS K6264-2에 준거하여, 하중 44.4N, 1000회전의 마모량을 측정하고, 참조예 2의 결과를 100으로 하여 지수화하였다.
- [0566] 지수가 클수록 내마모성이 양호한 것을 나타낸다.
- [0567] 또한, 70 이상일 때, 충분한 내마모성을 갖고 있다고 판단하였다.
- [0568] [[평가 5] 가공성]
- [0569] 실시예 및 비교예에 나타내는 방법으로 제조한 미가황의 공액 디엔계 중합체에 관하여, 가압 니더로부터 배출한 직후(혼련 1단계에 있어서의 가압 니더에 의한 혼련이 종료되고, 배출된 직후)에 롤로 시트상으로 했을 때의 종합(형상)에 대하여 눈으로 보아 관찰하고, 이하의 기준에 기초하여 패널리스트 1인당 5점을 만점으로 하여 평가하였다. 종합성은 가황물의 가공성의 지표이다.
- [0570] 지수가 클수록 가공성이 양호한 것을 나타낸다.
- [0571] 또한, 4 이상일 때, 충분한 가공성을 갖고 있다고 판단하였다.
- [0572] <평가 기준>
- [0573] 1: 시트의 단 부분이 50% 이하 평활하고, 가공성이 매우 나쁘다
- [0574] 2: 시트의 단 부분이 50% 초과 60% 이하 평활하고, 가공성이 나쁘다.
- [0575] 3: 시트의 단 부분이 60% 초과 80% 이하 평활하고, 가공성이 좋다.
- [0576] 4: 시트의 단 부분이 80% 초과 90% 이하 평활하고, 가공성이 우수하다.
- [0577] 5: 시트의 단 부분이 90% 초과 평활하고, 가공성이 매우 우수하다.
- [0578] [[평가 6] 웨트 그립 성능과 저온 특성]
- [0579] 상기 평가 2 및 평가 3에서 산출한 지수를 합산한 값을, 웨트 그립 성능과 저온 특성 지표로 하였다.
- [0580] 지수가 클수록 웨트 그립 성능과 저온 특성이 양호한 것을 나타낸다.

표 4

공액 디엔계 중합체	실시예 17	실시예 18	실시예 19	실시예 20	실시예 21	실시예 22	실시예 23
(평가 1) 저화스테리시스 순열성	A1 94	A2 95	A3 93	A4 94	A5 94	A6 62	A7 94
(평가 2) 웨트 그림 성능	140	140	160	135	140	140	140
(평가 3) 저온 성능	90	92	88	91	90	62	90
(평가 4) 내마모성	100	100	86	110	100	85	80
(평가 5) 가공성	4	4	4	4	4	4	5
(평가 6) (평가 2)와 (평가 3)의 합계	230	232	248	226	230	202	230

[0581]

표 5

	실지예 24	실지예 25	실지예 26	실지예 27	실지예 28	실지예 29	실지예 30	실지예 31	실지예 32
공해 다연계 종합제	A8	A9	A10	A11	A12	A13	A14	A15	A16
(평가 1) 저위스페리시스 손실성	89	86	94	87	86	91	83	91	88
(평가 2) 웨트 그림 성능	140	140	130	180	130	140	140	137	180
(평가 3) 저온 성능	84	80	96	68	89	100	62	93	79
(평가 4) 내마모성	118	121	120	70	90	67	135	104	83
(평가 5) 가동성	4	3	4	4	3	5	2	4	4
(평가 6) (평가 2)와 (평가 3)의 합계	224	220	226	248	219	240	202	230	259

[0582]

표 6

공액 디엔계 중합체	참조예 2	비교예 6	비교예 7	비교예 8	비교예 9	비교예 10
(평균 1) 저히스테리시스 손실청	B1	B2	B3	B4	B5	B6
(평균 2) 웨트 그립 성능	100	85	64	101	99	97
(평균 3) 저온 성능	100	220	100	100	100	100
(평균 4) 내마모성	100	64	78	104	87	82
(평균 5) 가공성	100	60	85	80	118	121
(평균 6) (평균 2)와 (평균 3)의 합계	4	4	5	4	4	3
	200	284	178	204	187	182

[0583]

[0584]

표 4 내지 표 6에 나타내는 바와 같이, 추정 Tg를 만족시키는 공액 디엔계 중합체 A1 내지 A16을 사용한 실시예 17 내지 32의 공액 디엔계 중합체의 고무 조성물은, 공액 디엔계 중합체 B2를 사용한 비교예 6의 고무 조성물과 비교하면, 가황물로 했을 때의 저온 특성이 우수한 것을 알 수 있었다.

[0585]

표 4 내지 표 6에 나타내는 바와 같이, 보외 유리 전이 종료 온도와 개시 온도의 차가 15°C 이상으로부터 35°C 이하를 만족시키는, 공액 디엔계 중합체 A1 내지 A5, A7, A11 내지 A13, A15, A16을 사용한 실시예 17 내지 21, 실시예 23, 실시예 27 내지 29, 실시예 31, 32의 공액 디엔계 중합체의 고무 조성물은, 공액 디엔계 중합체 B1을 사용한 참조예 2의 고무 조성물과 비교하면, 가황물로 했을 때의 웨트 그립 성능과 저온 특성의 밸런스가 우수한 것을 알 수 있었다.

[0586]

표 4 내지 표 6에 나타내는 바와 같이, 공액 디엔계 중합체 A6을 사용한 실시예 22의 고무 조성물은, 공액 디엔

계 중합체 B3을 사용한 비교예 7의 고무 조성물과 비교하면, 가황물로 했을 때의 웨트 그립 성능과 저온 특성의 밸런스가 우수한 것을 알 수 있었다.

[0587] 실시예 23에 대하여 비교예 8, 실시예 24에 대하여 비교예 9, 실시예 25에 대하여 비교예 10의 고무 조성물을 비교하면, 가황물로 했을 때의 웨트 그립 성능과 저온 특성의 밸런스가 우수한 것을 알 수 있었다.

[0588] 또한 표 4 내지 표 6에 나타내는 바와 같이, 분자량 분포가 1.7 이상으로부터 2.5 이하를 만족시키는, 공액 디엔계 중합체 A1 내지 A8, A10, A11, A13, A15, A16을 사용한 실시예 17 내지 24, 26, 27, 29, 31, 32의 고무 조성물은, 가황물로 했을 때의 가공성이 우수한 것을 알 수 있었다.

[0589] 또한 표 4 내지 표 6에 나타내는 바와 같이, 공액 디엔계 중합체 A1 내지 A5, A7 내지 A16을 사용한 실시예 17 내지 21, 실시예 23 내지 32의 고무 조성물은, 공액 디엔계 중합체 B3을 사용한 비교예 7의 고무 조성물과 비교하면, 가황물로 했을 때의 저히스테리시스 손실성이 우수한 것을 알 수 있었다.

[0590] 본 출원은, 2023년 4월 27일에 일본 특허청에 출원된 일본 특허 출원(일본 특허 출원 제2023-072838호)에 기초하는 것이고, 그 내용은 여기에 참조로서 도입된다.

산업상 이용가능성

[0591] 본 발명의 공액 디엔계 중합체는, 타이어 트레드, 자동차의 내장·외장품, 방진 고무, 벨트, 신발, 발포체, 각종 공업 용품 용도 등의 분야의 재료로서, 산업상 이용 가능성이 있다.